

# **Etude des morphologies de solidification dans les alliages Aluminium-Zinc**

THÈSE N° 4260 (2008)

PRÉSENTÉE LE 9 JANVIER 2009

À LA FACULTE SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR  
LABORATOIRE DE SIMULATION DES MATÉRIAUX  
PROGRAMME DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Frédéric GONZALES**

acceptée sur proposition du jury:

Prof. H.-A. Klok, président du jury  
Prof. M. Rappaz, directeur de thèse  
Prof. J. Dantzig, rapporteur  
Dr Ph. Jarry, rapporteur  
Prof. P. Stadelmann, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse  
2008





---

“T’aimer, c’est respecter ton égoïsme, ton insouciance, ta désinvolture, ta distraction. Supporter tes rires énormes, tes silences interminables, tes exigences, enfantines, tes sollicitations et tes refus. Prendre avec moi tes névralgies, ta mauvaise mémoire. A la fin, t’aimer, c’est t’étreindre sans t’étouffer, te garder sans te retenir.”

Philippe Besson tiré de *Son frère*.

“C’est mon histoire qui est racontée : ce sont les mêmes forces qui organisent l’infiniment grand et l’infiniment petit, les cellules de mon corps comme les gigantesques amas de galaxie. Je fais partie d’un tout, je suis... POUSSIÈRES D’ÉTOILES.”

Hubert Reeves (lue à l’exposition *Vertiges de l’origine* à la fondation Verdan le 09 août 2008).

“J’ai mal au monde

Trop de silences intérieurs

Nos sourires de terreur, de désarroi

J’ai mal au monde

Quand nos rivières s’assèchent

Nos paupières se referment sur nos blessures d’hier

J’ai mal au monde, J’ai mal au monde, J’ai mal au monde.”

Simongad (une belle amitié est née, “I never give up !” merci !)

“Y a des sourires et des soupîres, y a des fou rires à en mourir

On peut s’ouvrir et s’en rougir, déjà se nourrir de nos souvenirs

Les pièges de l’avenir nous attendent, mais on n’a pas peur d’eux

Moi si un jour j’suis un couple, je voudrais être nous deux.”

Grand corps malade “Comme une évidence”



---

# Remerciements

Je tiens à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse de doctorat. Ces remerciements sont rédigés dans un doux moment de relâchement, une trêve avant mon immersion dans le monde horloger Swatchien, moment savouré sur la terrasse d'un café d'Ouchy, le regard face à ce lac que j'ai appris à dompter à la rame des heures durant...

Sous la chaleur des derniers rayons de soleil de la journée, j'ai laissé à ma mémoire le soin de retrouver ses personnes en remontant le cours de ces quatres dernières années... années où j'ai eu l'occasion de faire de belles rencontres tant professionnelles et qu'amicales. Des rencontres qui m'ont permis d'avancer dans la compréhension de phénomènes physiques mais bien au-delà, compréhension de la nature Humaine afin trouver un bien être, un équilibre, une maturité voire une sérénité. Dans un autre état d'esprit, je me serais probablement rendu coupable d'un oubli ou deux de noms chers à mon coeur.

Tous d'abord mes remerciements s'adressent au Professeur Michel Rappaz, mon directeur de thèse, merci de m'avoir offert l'opportunité de découvrir et développer mes compétences scientifiques. Au-delà d'un scientifique hors paire, je tiens à remercier l'Homme, son ouverture d'esprit, sa patience infinie fasse à mon "hyper-activité" omniprésente, et cet enthousiasme perpétuel qui confère à notre laboratoire une énergie et une cohésion bien particulière à notre groupe.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur Harm-Anton Klok (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), qui m'a fait l'honneur de présider le jury de doctorat. De même, je suis très reconnaissant aux Professeurs Pierre Stadelmann (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), Jonathan Dantzig (Univ. of Illinois, Urbana Champaign), Philippe Jarry (Alcan Centre de Recherche de Voreppe), pour avoir accepté de tenir le rôle de rapporteur. Les commentaires et les questions de ces personnalités scientifiques, tant sur la forme du mémoire que sur le fond, ont contribué à améliorer de manière significative le présent document.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Anne Roy dont ces talents de correctrices sont à l'origine de la magie par laquelle un texte aussi abscond s'est mué en un mémoire intelligible.

---

Je remercie le Docteur Emmanuelle Boehm - Courjault, qui a notablement contribué à ma compréhension des problèmes liés aux mesures EBSD, pour m'avoir aidé à résoudre les difficultés rencontrées lors des analyses et de sa bonne humeur !

Jean-Daniel, notre psychologue satyrique caviste du laboratoire, sans qui les résultats expérimentaux n'auraient jamais pu être aussi probants.

Je remercie vivement l'équipe de scientifiques du Centre d'Interdisciplinaire de Microscopie Electronique, tout particulièrement Danièle Laub pour les préparations de lames minces TEM, et les précieux conseils de Marco Cantoni et Pierre Stadelmann.

A toute l'équipe de l'atelier de l'institut des matériaux, à savoir Pierre-André Despont, Bircher Tristan, Bronnimann Werner, Colomb Jean-Marc, Glauser Marc, Paltenghi Nicolas, Ruschetta Yves, Vassalli Eric.

A Martin Rhême, Luc Rougier, Christian Monachon et Matthieu Mottet, qui ont participé, par leur projets de semestre et de diplôme, à la mise en oeuvre de certains travaux expérimentaux.

A tous mes collègues et anciens collègues du LSMX, et en particulier Jean-luc Desbiolles (yan louc), Alain Jacot, Jean-Marie Drezet pour leur apports scientifiques et humains, aux docteurs Frédéric Kohler et son amie Cinzia, au baby sitting de Shigeo, Gaël Couturier (nos mercredi soir à nager...), sa femme Agnès et au petit Lenny Vincent Mathier, Christoph Niederberger, André Phillion, Maria Simona Moldovan et Stéphane Vernède (un être indescriptible par son intelligence, sa gentillesse et sa présence sans faille!, à ta femme Yaya), à mes collègues doctorants Milan Felberbaum, Amin Rostamian, Jonas Vannod, Jonathan Friedli, Aurèle Mariaux, Léa Deillon, Mario Alberto Salgado Ordorica del LSMX de Lausanne del avenue d'Ouchy, Denis Favez, sa femme Odile et le baby Julie, merci pour votre participation à ce travail, de manière scientifique ou simplement par l'atmosphère conviviale qu'ils ont créée au laboratoire. J'adresse également mais remerciements à Anne Roy, Arlette Blatti et Erika Menamkat pour le suivi administratif de ce projet et votre infatigable bonne humeur.

A l'équipe du Laboratoire de Céramiques, ma petite Maf, à ta repartie implaquable, Janine pour tes sourires et ton calme olympien (ton coté grec?), à ton mari Yves et au petit Pablo, Sandrine Gentil (dite Jacqueline pour les intimes), et mon Sam pour tout ces "c'equipe", "rik rak", "alala", à miss Pimponicaille, à ta femme Stéphanie.

A l'électron libre de microtechnique Xavier.

Aux collaborations scientifiques fructueuses : les professeurs Alain Karma et Peter W. Voorhees, T. Haximali et Julie Fife avec qui j'ai pu partager des discussions scientifiques et humaines entre Chicago et Lausanne.

Je tiens à remercier le Fond National Suisse pour le soutien financier de ce projet n° 200021-105144.

---

A tous ses ami(e)s accueillent mes peines comme mes joies sans jugement que j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés :

Aurelia, Nathalie, Matthieu "Le coeur a ses raisons que la raison ignore" : à nos fous rires, nos pleures, nos angoisses, nos soirées, au Mica, au Zinc, nos plans sur la comète, à la MG, à nos twists à St-Tropez, à notre amitié sincère et honnête, "Je sais pas les ami(e)s".

Amin, les mots me manquent... t'es un sacré bout d'"Homme", 4 années dans ce bureau à se confier, s'épauler, tu vas me manquer mon "animi".

Anne, au delà de tes compétences professionnelles, une maman, une confidente, il est vrai que le terme de "maman de jour" te sied à merveilles.

Mes deux princesses Emilie et Cathy, toujours présentes pour le meilleur comme pour le pire !

Stéphane et Yaya, le rencontre de deux mondes, le Yin et Yang !

L'équipe de choc seminaire de ski et PapperlaPub Zermattien, Milan, Mario, Sam, Christoph, Vincent, notre alcolocataire, aux danses improbables sur le bar en souliers de ski !

Christian, Luc, Jerome, David, Anthony Eleonore !, Cedric, Esteban, Guillaume, Miguel, Noah, Sophie (une artiste en devenir ! je croise les doigts), SimonGad dit "Je suis chanteur moi" pour les intimes, Vali, Antoine, Val (toi alors !), à toi David pour ta bonne humeur, ces fous rires, sacré "p'tit con" ! et à toi Annick "Mokoi fashion in da place".

Aux ami(e)s rameurs, au-delà du plaisir de partager des coups de pelles, de vraies amitiés se sont nouées, de belles personnes et personnalités !, Elena, merci pour ta philosophie de vie, tes non-jugements, du temps consacré à déployer mes "ailes", cette précesse reposante, Laura (t'es barge, c'est pour ça qu'on t'aime), Nikki (pour quand le retour de Alf en prime time ?), Florence (à la vie à la mort sister !), Jérémie (Top gun est en toi !, merci pour ces vols au dessus de notre belle région !), Aline (joie de vivre, sourire, tango... une belle alchimie), Daniel, Serge, Silas, Marie, à nos régates à Venise, la Bilac, les championnats suisse... romands ! Fanny, Gael (merci à ton papa pilote de Formule 1 dans les hauteurs du Valais, ça décoiffe), à cette semaine avec les bretons et à la course en barquettes bleues ! (ahhh ces bretons ! gallettes saucisse, flan, cidre, un goût de reviens-y).

Je clos ces remerciements en dédiant cette thèse de doctorat à mes parents, qui m'ont soutenu tout au long de ces années de travail, qui m'ont offert un amour inconditionnel que j'ai tant bien que mal essayé de leur donner en retour. A Romain, un ange qui a décidé de nous quitter beaucoup trop tôt, prépare nous une belle place tout là haut à tes côtés !



---

# Version Abrégée

Les alliages d'aluminium-zinc constituent une partie importante des alliages usinés et sont aussi utilisés comme couche anti-corrosion sur les tôles d'acier. Ils sont aussi intéressants d'un point de vue fondamental puisque le zinc, élément hexagonal compact, peut être additionné à l'aluminium jusqu'à un taux élevé de 94 pct pds en conservant la structure cubique face centrée de ce dernier.

Les structures de type dendritique sont très communes dans la plupart des alliages métalliques après solidification. Résultant d'une instabilité de l'interface solide-liquide, ces dendrites ont tendance à se développer le long de directions particulières. Les alliages métalliques de type cubique tels que ceux à base de nickel (cubique face centrée) produisent des dendrites dont la croissance est contrainte le long des directions  $\langle 100 \rangle$  : elles sont la preuve d'une assez forte anisotropie de l'énergie interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sl}$  le long de ces directions.

Les premières morphologies dendritiques inhabituelles observées dans les alliages d'aluminium ont été reportées il y a plus d'un demi-siècle pour des grains qualifiés de maclés (ou des dendrites maclées) [1]. En tentant de reproduire de telles morphologies en laboratoire par des solidifications directionnelles et Bridgman, Henry *et al.* [2] ont obtenu d'autres morphologies dépendant de la composition de l'alliage, de la vitesse et du gradient thermique. Ainsi, des morphologies dendritiques variées telles que des dendrites  $\langle 110 \rangle$  non maclées avec des bras secondaires  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  ou des dendrites avec un tronc  $\langle 100 \rangle$  et des bras secondaires fractaux à 45 deg. du tronc primaire ont été obtenus. Peu après, Sémoroz *et al.* [3] ont observé des croissances dendritiques particulières dans un revêtement de composition Al-45 pct pds de Zn déposé sur une feuille de métal par la méthode de "hot dipping". Des directions de croissance dendritique  $\langle 320 \rangle$  ont été observées dans des grains ayant des orientations diverses par rapport à la surface du revêtement.

Ces observations ont été expliquées par Henry *et al.* [2] et Sémoroz *et al.* [3] comme étant dues à une modification de la faible anisotropie de l'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$  de l'aluminium induite par l'ajout d'un élément de soluté (tel que le zinc), présentant une forte anisotropie de l'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$ .

A partir de ces travaux récents, une question s'est naturellement posée : Quelle est l'influence d'élément de soluté sur la faible anisotropie de l'énergie interfaciale de l'aluminium ? Le zinc peut-il progressivement modifier cette anisotropie lorsque sa teneur augmente, et donc modifier les morphologies de croissance dendritiques ?

Pour tenter de répondre à cette question, deux types d'expériences de solidification dirigées ont été réalisées sur une large gamme de composition d'alliages Al-Zn (diagramme de type eutectique (à 94 pct pds Zn)) : l'une de type Bridgman et l'autre de type solidification dirigée. Les résultats obtenus sur ces alliages ont montré des morphologies de solidification assez particulières avec notamment des troncs (et bras) de dendrites croissant selon des di-

---

rections  $\langle 100 \rangle$  à faible teneur en zinc ( $< 20\%$  pds) et des directions  $\langle 110 \rangle$  au delà de 60% pds de Zn.

Une transition continue des directions de croissance de  $\langle 100 \rangle$  à  $\langle 110 \rangle$  contenue dans un plan (001) a été mise en évidence pour des compositions intermédiaires. Cette transition d'orientation de dendrites, appelée DOT, permet par exemple de produire des dendrites  $\langle 320 \rangle$  pour une composition de 50 % pds de zinc. Au départ et à la fin de la DOT, soit vers 30% et 55% pds de zinc, des structures de type “seaweed” ne présentant pas de bras primaires et secondaires distincts mais offrant tout de même une texture ont été mises en évidence.

Cette transition a été interprétée comme étant due à une modification de l'anisotropie de l'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$ . Les premiers termes de développement de  $\gamma_{sl}$  dans les harmoniques sphériques pour une symétrie cubique ont pu être reliés de manière semi-quantitative à la concentration de zinc.

Afin de voir s'il était possible aussi d'influencer les directions de croissance des dendrites de zinc par l'ajout d'aluminium, la partie hyper-eutectique du diagramme de phase Al-Zn a été également étudiée. On a observé que les troncs primaires croissent selon des directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  indépendamment de la teneur en Al. Dans les lamelles eutectiques, une relation cristallographique a pu être trouvée entre les plans denses de chaque phase, i.e.,  $\{111\}_{fcc} \parallel \{0001\}_{hcp}$ , et les directions denses, i.e.,  $\langle 110 \rangle_{fcc} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{hcp}$ .

L'influence de cette transition des directions de croissance sur le mécanisme de compétition de croissance, de sélection des grains et d'évolution de la texture a été étudiée. Le mécanisme de texturation des échantillons dendritiques  $\langle hk0 \rangle$ , semblable à celui se produisant dans les échantillons de type  $\langle 100 \rangle$ , a été analysé de manière similaire à celle utilisée par Gandin [4] pour ces dernières. Dans des coupes transverses les grains dendritiques texturés  $\langle hk0 \rangle$  semblent quasiment équiaxes, ce qui n'est pas le cas des grains des morphologies seaweed texturées. Le mécanisme de sélection de ces grains est également plus lent que celui des grains dendritiques.

Une visualisation 3D des dendrites conventionnelles de type  $\langle 110 \rangle$  et seaweed a permis une meilleure compréhension et une caractérisation plus précise de ces types de croissance. Enfin des simulations de croissance 3D par la méthode de champ de phase ont permis également de reproduire les morphologies dendritiques obtenues expérimentalement et d'obtenir les valeurs d'anisotropie à implémenter selon la composition de l'alliage.

**mots-clés :** solidification directionnelle, croissance dendritique, alliage d'aluminium, texture, seaweed, sélection de grains, EBSD, modélisation par champ de phase, reconstruction 3D.



---

# Abstract

Aluminum zinc alloys constitute an important class of wrought alloys, the so-called 7000 series, and are also widely used as anti-corrosion coatings of steel sheets. They are also interesting from a more fundamental point of view because zinc, a hexagonal close-packed (hcp) element, can be added to aluminum up to very large amounts (up to 94 wt pct) while keeping the face-centered cubic (fcc) structure.

Dendrites are very common to most metallic alloys produced by solidification. Resulting from an instability of the solid-liquid interface, they have a tendency to develop along directions corresponding to convexities of the equilibrium shape crystal. The equilibrium shape of a crystal in contact with its liquid phase is dictated itself by the anisotropy of the solid-liquid interfacial energy  $\gamma_{sl}$ . Metallic alloys such as fcc nickel exhibit dendrites which are very well constrained to grow along  $\langle 100 \rangle$  directions, thus indicating that  $\gamma_{sl}$  in this case has a fairly large anisotropy.

The first unusual dendrite morphology observed in aluminium alloys more than half a century ago is the so-called feathery grains or twinned dendrites [1]. When trying to reproduce such morphologies in the laboratory using directional or Bridgman solidification conditions, Henry *et al.* [2] obtained various dendrite growth morphologies, depending on the composition of the alloy, speed of solidification and thermal gradient. Using Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD), they clearly showed that such morphologies are  $\langle 110 \rangle$  dendrites split in their center by a (111) twin plane and extending on both sides  $\langle 110 \rangle$  arms. At about the same time, Sémoroz *et al.* [3] made careful observations of dendrite growth directions in Al-45 wt pct Zn coatings deposited on steel sheets by the hot dipping process. Although dendrites in this case interact with the free (oxidised) surface and with the thin intermetallic layer formed at the steel-coating interface, these authors could clearly identify  $\langle 320 \rangle$  dendrite growth directions in grains having various orientations with respect to the coating surface.

These observations were interpreted by Henry *et al.* [2] and Sémoroz *et al.* [3] as a modification of the weak anisotropy of the solid-liquid interfacial energy  $\gamma_{sl}$  due to the addition of solute element (such as zinc), having a strong anisotropy of the interfacial energy  $\gamma_{sl}$ .

From these observations, a natural question was raised : what is the influence of solute element on the weak anisotropy of the aluminium interfacial energy ? Can zinc progressively modify this anisotropy, and thus dendrite growth morphologies as its content is increased ?

In order to answer this question, two kinds of solidification experiments were performed Bridgman and directionnal solidification on Al-Zn alloys over a large composition range. Results show that aluminum-zinc binary alloys exhibit a continuous change of dendrite growth direction, from  $\langle 100 \rangle$  to  $\langle 110 \rangle$ , as the concentration of zinc increases from 5 to 90 wt% [5].

---

Textured seaweed morphologies were even observed at the start and end of this so-called "Dendrite Orientation Transition" (DOT), i.e., for  $C_0 \approx 30$  and 55 wt%.

3D reconstructions of conventional  $\langle 110 \rangle$  dendrite and seaweed structures allowed a better comprehension and precise characterization of such growth morphologies.

This transition was interpreted as due to a modification of the anisotropy of the interfacial anisotropy  $\gamma_{sl}$  by an increasing amount of zinc in aluminum. The first terms of the development of  $\gamma_{sl}$  into spherical harmonics for a cubic symmetry could be linked to the zinc concentration in a semi-quantitative way. The same development used in 3D phase field simulation allowed to reproduce these experimental dendritic growth morphologies, in particular the DOT, but not the seaweed morphologies.

Growth directions and crystallographic orientations of solidification microstructure have been measured in Al-Zn and Zn-Al alloys close to the eutectic composition. If Al dendrites in Al-92 wt% Zn alloy were found to grow along  $\langle 110 \rangle$  directions, Zn dendrites in Al-96 and 98 wt% Zn have  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  trunks. This showed that aluminium could not influence at such concentrations the weak anisotropy of zinc in the basal plane. In the lamellar eutectic, a crystallographic relationship has been found between the dense plane of each phase, i.e.,  $\{111\}_{fcc} \parallel \{0001\}_{hcp}$ , and the dense directions, i.e.,  $\langle 110 \rangle_{fcc} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{hcp}$ .

On the other hand, the selection of grains and the evolution of the texture in Directionally Solidified (DS) specimens was analysed. The solidification texturing of  $\langle hk0 \rangle$  dendritic specimens was shown to be similar to that occurring in normal  $\langle 100 \rangle$  specimens. It was explained on a similar basis by considering a random orientation distribution of nuclei at the surface of the chill plate and a minimum undercooling criterion. This produces  $\langle hk0 \rangle$  textures with grains that look fairly "equiaxed" in transverse sections. For seaweed morphologies, which exhibit also a  $\langle hk0 \rangle$  texture parallel to the thermal gradient, the grain selection is slower and the grains appear more elongated in transverse sections. Their elongation occurs along a (001) plane, i.e., along a  $\langle 1\bar{2}0 \rangle$  direction for  $\langle 210 \rangle$  seaweeds ( $C_{Zn} = 30$  wt%) and along a  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  direction for  $\langle 110 \rangle$  seaweeds ( $C_{Zn} = 55$  wt%). SEM observations reveal that this elongation is accompanied by a microsegregation pattern that is mainly parallel to a (001) planes. This indicates that seaweeds at the onset and end of the DOT grow with some type of layered structures, but their detailed growth and grain selection mechanisms are still unknown.

**Keywords :** directional solidification, dendrite growth, aluminium alloys, texture, seaweed, grain selection, EBSD, phase field modeling, 3D reconstruction.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	L'aluminium et ses alliages . . . . .	1
1.2	La solidification . . . . .	4
1.3	Travail de thèse . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Revue bibliographique de la solidification dendritique</b>	<b>11</b>
2.1	Introduction . . . . .	11
2.2	Diagramme de phase . . . . .	11
2.3	Microstructure et solidification . . . . .	12
2.4	Energie interfaciale . . . . .	14
2.5	Forme d'équilibre d'un cristal . . . . .	20
2.6	Germination . . . . .	22
2.7	Croissance dendritique . . . . .	26
2.7.1	Front plan et stabilité . . . . .	26
2.7.2	Dendrites colonnaires . . . . .	28
2.7.3	Paramètres microstructuraux des dendrites . . . . .	39
2.7.4	Croissance eutectique . . . . .	41
2.7.5	Structures de grains . . . . .	42
2.8	Microségrégation . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Moyens expérimentaux mis en oeuvre</b>	<b>49</b>
3.1	Solidification dirigée . . . . .	49
3.1.1	Elaboration des alliages . . . . .	49
3.1.2	Solidification unidirectionnelle (DS) . . . . .	50
3.1.3	Solidification Bridgman . . . . .	53
3.2	Métallographie et Microscopie . . . . .	54
3.2.1	Observations métallographiques . . . . .	54
3.2.2	Coupes métallographiques successives et reconstitutions 3D . . . . .	56
3.3	Microscopie électronique . . . . .	62
3.3.1	Microscopie d'orientation par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). . . . .	62

3.4	Microscopie électronique à transmission. . . . .	76
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux et discussions</b>	<b>79</b>
4.1	Directions de croissance . . . . .	79
4.1.1	Microstructure - métallographie - EBSD . . . . .	79
4.1.2	Transition de l'Orientation Dendritique TOD . . . . .	84
4.2	Dendrites hypo- et hyper- eutectiques . . . . .	89
4.3	Paramètres microstructuraux . . . . .	95
4.4	Texture et phénomène de compétition de croissance . . . . .	100
4.4.1	Texture . . . . .	102
4.4.2	Evolution des densités linéiques et surfaciques . . . . .	109
4.5	Croissance seaweed . . . . .	112
4.6	Reconstruction 3D . . . . .	115
4.6.1	Reconstruction d'une dendrite $\langle 110 \rangle$ . . . . .	119
4.6.2	Reconstruction seaweed . . . . .	120
<b>5</b>	<b>Simulation, modélisation de la croissance dendritique par champ de phase</b>	<b>125</b>
<b>6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>139</b>
6.1	Conclusions . . . . .	139
6.2	Perspectives . . . . .	141
<b>7</b>	<b>Appendix</b>	<b>143</b>
7.1	Modèle de microségrégation analogue à Brody-Flemings pour des diagrammes non-linéaires. . . . .	143
7.2	Distribution de l'angle caractérisant la direction cristallographique $\langle hkl \rangle$ la plus proche d'une direction fixée pour une famille de grains d'orientations aléatoires. . . . .	146
7.3	Diagramme de phase tabulé . . . . .	149
<b>8</b>	<b>Liste de symboles</b>	<b>159</b>
<b>9</b>	<b>CV</b>	<b>163</b>

---

# Chapitre 1

## INTRODUCTION

---

### 1.1 L'aluminium et ses alliages

L'aluminium représente environ 8% de la masse de la croûte terrestre, après l'oxygène (46,71%) et le silicium (27,69%), et devant le fer (5,05%). L'aluminium pur fond à  $659^{\circ}\text{C}$ , sa masse volumique est de  $2,7\text{g}/\text{cm}^3$  à  $20^{\circ}\text{C}$ . L'Al est trouvé à l'état naturel sous différentes formes d'oxyde, par exemple les silicates d'aluminium qui sont le constituant de base des terres glaises. La production au niveau industriel de l'aluminium commence à partir de la bauxite, dont le principal constituant est l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ . C'est une belle roche rouge foncé, qui a emprunté son nom au village des Baux de Provence où ce minerai a été découvert et dont la couleur rouge est due à sa teneur en fer contenu dans le minerai.

Sur la base de la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , on doit extraire en théorie 52,9% (en poids) d'aluminium, le reste étant de l'oxygène. Il faut à peu près 4 à 6 tonnes de bauxite brute (selon les qualités) pour obtenir “in fine” une tonne d'aluminium !

La première étape du procédé d'extraction est chimique. La bauxite est broyée finement, puis traitée sous pression et dissoute par de la soude caustique et ce, à température élevée. La liqueur ainsi obtenue est filtrée pour éliminer les impuretés, puis on procède à sa décomposition en l'ensemencant, pour provoquer la “précipitation” des cristaux d'hydroxyde d'aluminium, que l'on filtre et calcine à des températures variables selon les types d'alumine que l'on désire. Cette alumine de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi obtenue est très pure, de couleur blanche. Quant aux “boues rouges”, c'est le résidu qui est éliminé avec le fer, la silice, le titane et autres impuretés.

La deuxième étape est électrochimique. On procède à une dissociation de la molécule d'alumine par électrolyse, pour obtenir de l'oxygène et de l'aluminium métallique. C'est en 1886, que, quasi simultanément, Paul Héroult (France) et Charles Hall (USA) déposent le brevet de la réduction de l'aluminium par procédé d'électrolyse. Lors de ce processus, l'alumine est dissoute dans un bain de cryolite. Un courant électrique traverse le bain et

l'aluminium fondu se dépose à la cathode alors que l'anode consommable en graphite réagit avec le dioxygène, produisant ainsi du  $\text{CO}_2$ .

L'aluminium a des propriétés intrinsèques très intéressantes. C'est un métal léger, dont la propriété a permis au domaine de l'aviation et de l'aéronautique de se développer et d'améliorer les performances très rapidement. L'aluminium a un point de fusion bas et son oxydation forme une couche imperméable d'alumine qui le protège de toute corrosion.

Des normes ont été instaurées et affectées à chaque type d'alliage selon un nombre de 4 chiffres qui permettent de les classer en séries. Les différentes dénominations sont regroupées dans le tableau 1.1.

série	alliage d'aluminium	exemple
1000	pur	pct Al > 99,00 %
2000	Cuivre	2017 : 3.5 % pds Cu
3000	Manganèse	3004 : 1 % pds Mn
4000	Silicium	4006 : 0.8 % Si
5000	Magnésium	5005 : 1.1 % Mg
6000	Magnésium - Silicium	6101 : 0.35 Mg et 0.3 % pds Si
7000	Zinc	7020 : 4 % pds Zn
8000	Lithium ou autres	8011 : 0.71 Fe et 0.77 % pds Si

**TAB. 1.1:** Dénomination des différentes séries d'alliages à base d'aluminium.

Les alliages de la série 2xxx, 6xxx, 7xxx sont des alliages à durcissement structural et présentent donc de très bonnes propriétés mécanique. Enfin, en tant que métal pur, l'aluminium est très maléable et ductile. L'addition d'autres éléments d'alliage peut augmenter considérablement sa résistance à la traction, mais modifie bien d'autres propriétés. Ainsi, un large éventail d'alliages à base d'aluminium a été développé.

Les alliages de la série 1xxx sont principalement utilisés pour leur capacité à être déformés à froid. Ils sont largement utilisés pour les produits de la vie quotidienne (emballages, canettes de soda). Les alliages de haute pureté (99.99%) sont utilisés dans les domaines de l'électronique et de l'optique.

Ceux de la série 6xxx ont de très bonnes capacités de formage, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion : ils sont donc plutôt utilisés pour la conception de conducteur électrique tels que les câbles des lignes à haute et moyenne tension.

Les alliages des autres séries sont durcis par traitement mécanique. Les alliages de la série 3xxx ont les mêmes applications que ceux de la série 1xxx mais avec des propriétés mécaniques plus élevées. Les alliages de la série 5xxx ont de relativement bonnes propriétés mécaniques, mais sont utilisés pour leurs bonnes aptitudes au soudage et à la corrosion.

Dans ce travail de thèse, les alliages binaires Al-Zn, similaires à ceux de la série 7xxx ont été étudiés. De tous les alliages d'aluminium, ils présentent, après traitement thermique,

les propriétés mécaniques les meilleures et se prêtent facilement aux traitements thermiques. Cette qualité est due à leur grand intervalle de température de mise en solution et à leur bonne trempabilité. Les principaux inconvénients de ces alliages sont leur faible résistance à chaud au delà des  $200^{\circ}\text{C}$  et leur densité de par la présence du zinc.

Les différents alliages d'aluminium peuvent ainsi présenter un large domaine de propriétés dépendant des éléments d'addition et de leur traitement, ce qui confère à l'aluminium une multitude d'applications. L'utilisation de l'aluminium est répartie ainsi (en pourcentage massique de la production d'aluminium primaire) : 26% dans le domaine des transports (aviation, chemin de fer, automobile), 20% dans le domaine de l'emballage (canettes de boisson, papiers d'aluminium), 20% dans la construction (ponts, infrastructures, cadres de fenêtres et de portes, systèmes de chauffage), 9% dans le domaine de l'électricité (câbles de transmission) et 25% dans d'autres domaines (machinerie, équipements sportifs...) [6].

La production mondiale d'aluminium primaire a quasiment triplé durant ces 20 dernières années. En 2005, plus de 30 millions de tonnes d'aluminium primaire ont été produites mondialement. Les quatre plus importants producteurs sont la Chine (24%), l'Amérique du nord (17%), l'Europe de l'Ouest (14%), l'Europe de l'Est et Centrale (y compris la fédération Russe)(13%) [6]. On remarque clairement que la Chine est largement leader dans la production de l'aluminium. Ceci s'explique par le fait que ce pays s'est fortement développé ces dernières années et a nécessité de la matière première.

La production d'aluminium consomme beaucoup d'énergie. L'électrolyse d'une tonne d'aluminium demande en moyenne 15MWh, soit environ la consommation électrique annuelle de 4 ménages suisses.

En 2005 seulement 1% de la production d'aluminium provenait de produits recyclés et ce, malgré un faible besoin énergétique nécessaire au recyclage. Mais de par le prix croissant de l'énergie, le recyclage de l'aluminium est appelé à se développer.

## 1.2 La solidification

La quasi totalité des métaux et alliages commencent leur vie par une étape de solidification. Pour les demi-produits destinés à être transformés, la bonne réalisation de cette étape est un facteur important de leur qualité d’emploi. Pour tous les produits de fonderie, cette étape donne au matériau sa forme et sa structure. D’où l’intérêt de conduire de manière rationnelle la solidification, en vue de gains de qualité et de productivité.

La pratique de la solidification remonte à la haute antiquité où l’art du fondeur était traditionnellement respecté. Autour de cette technicité et au cours des siècles s’est constitué un ensemble de méthodes d’études et de raisonnements, qui font de la solidification une discipline scientifique originale, faisant intervenir aussi bien l’ingénierie de production que la physique du solide.

Par définition, la solidification est : “Le passage d’une substance de l’état liquide à l’état solide”<sup>1</sup>.

Parmi les nombreux procédés, on peut distinguer :

- la coulée continue ou semi-continue,
- la coulée en moule par gravité, basse ou haute pression,
- la solidification directionnelle (Bridgman, Czochralski, etc.),
- la solidification rapide,
- le soudage (par arc, résistance, laser, plasma, faisceau d’électrons, frottement),
- le brasage.

Les paramètres de solidification (vitesse de refroidissement, le gradient thermique) ont des répercussions considérables sur la microstructure, les défauts et les propriétés mécaniques de la pièce finie. Dans le cas de la coulée en moule, on a en général l’apparition de germes solides, sur les parois du moule ou à proximité de celles-ci. A la suite du refroidissement rapide qui s’exerce dans cette région, les germes croissent rapidement et peuvent former la zone externe équiaxe. Les cristaux (dendrites) de cette région, qui se développent parallèlement et dans le sens inverse à la direction du flux de chaleur, vont croître ensuite de manière colonnaire dans des directions de croissances privilégiées. Une compétition de croissance, sur laquelle nous aurons l’occasion de revenir dans ce travail, va rapidement sélectionner les grains colonnaires dont une direction cristallographique est proche du gradient thermique (1.1-a) (pour les métaux cubiques, la direction  $\langle 100 \rangle$  en principe). Au delà d’un certain état de développement des dendrites colonnaires, les bras qui se détachent du tronc et/ou des grains germés spontanément dans le liquide restant vont croître en avant avec des grains colonnaires et bloquer ces derniers. La région contenant ces grains équiaxes est appelée “zone équiaxe interne” (1.1-b).

Dans le cas d’une solidification unidirectionnelle, par exemple du bas vers le haut, avec peu de convection et sans ajout d’inoculant, l’on n’observe qu’une très petite zone équiaxe

---

<sup>1</sup>de Encyclopédie Universelle Rizzoli - Larousse



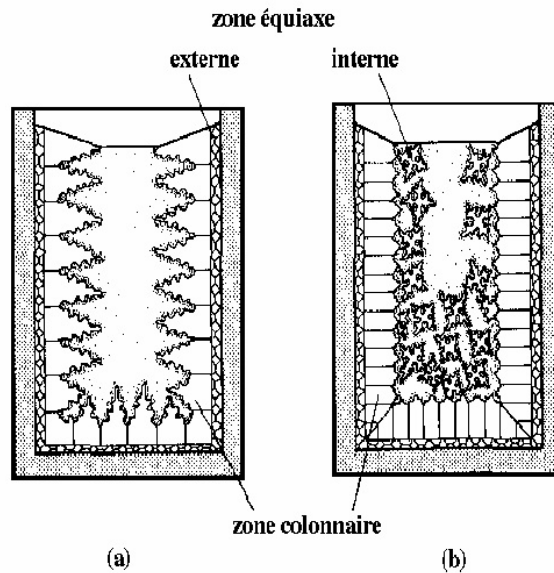


FIG. 1.1: Formation des différentes zones lors du moulage [7].

dans le haut de l'échantillon, le reste étant composé de grains colonnaires qui ont crû verticalement.

La technicité de la solidification a connu et connaît encore une évolution rapide :

- elle permet des gains de qualité et de productivité par l'optimisation des procédés. Grâce à ces progrès, la fonderie peut remplacer la forge ou la mécano-soudure, par exemple pour des pièces de sécurité automobile ou des pièces de structures aéronautiques,
- les procédés évoluent profondément : par exemple, l'adjonction de brasseurs électromagnétiques à la coulée continue donne à l'opérateur des degrés d'actions supplémentaires pour l'affinage de la structure. La géométrie même de la coulée continue change (coulée de l'aluminium en bande large),
- des produits de haute valeur ajoutée apparaissent dans les années 60 : pièces de fonderies monocristallines, telles que les aubes de turbines aéronautiques, utilisation de super alliages, composites in-situ, susceptibles de résistance à chaud exceptionnelle, alliages amorphes aux propriétés spécifiques.

Considérée comme une discipline scientifique, la solidification a fait l'objet de progrès récents dans les connaissances et dans les méthodes :

- l'analyse de stabilité des interfaces a donné une base théorique à la croissance dendritique. Ceci constitue un acquis considérable pour prévoir la microstructure,
- à l'échelle du procédé, un couplage entre éléments finis, qui décrivent les phénomènes à l'échelle de la pièce, et des modèles microscopiques, qui décrivent le comportement au niveau microstructure, permettent de traduire d'une part, les phénomènes thermiques et hydrodynamiques qui conditionnent la cinétique à l'échelle du produit et, d'autre part, les phénomènes physico-chimiques à l'échelle des dendrites qui commandent la

microstructure. Lorsque l'expérimentateur contrôle un paramètre sur le procédé (par exemple : le flux de chaleur extrait d'une billette), il est maintenant capable d'en déduire la conséquence locale (par exemple : le gradient thermique au front solide-liquide),

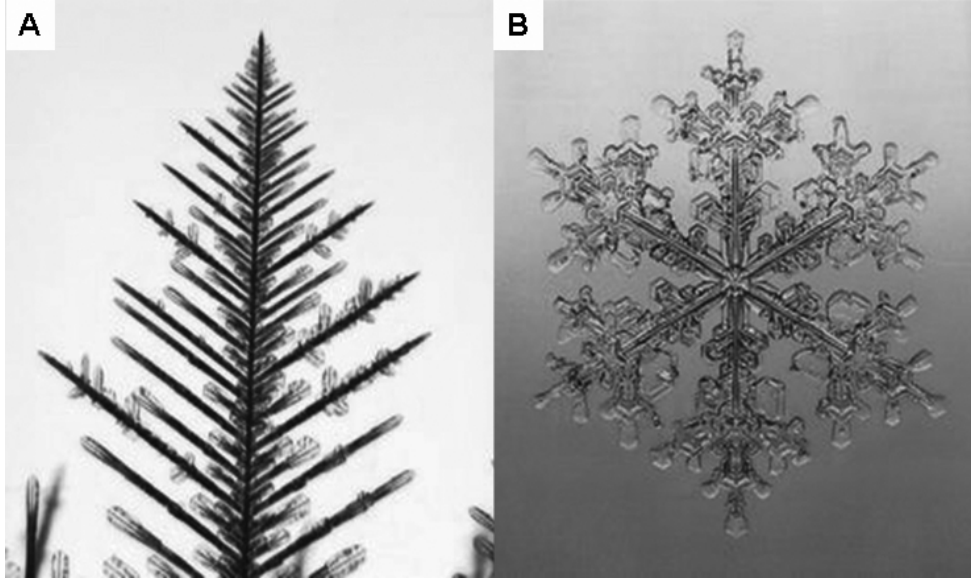
- à l'échelle mésoscopique des grains, le couplage entre modélisation des procédés et la prise en compte des phénomènes de germination croissance (méthodes micro-macro) a permis d'avoir une appréhension beaucoup plus fine de la solidification.

A ce propos, il convient de souligner l'importance de la modélisation numérique des procédés. Les machines de coulée continue ont besoin de modèles réalistes pour une conduite plus précise et plus souple. En fonderie, une modélisation évoluée fait gagner un temps précieux sur la mise au point des moules et des conditions de coulée. Par exemple, des modèles développés au sein du Laboratoire de Simulation des Matériaux (LSMX) à l'échelle mésoscopique (S. Vernède [8]) à l'échelle macroscopique (V. Mathier [9]) ont permis de simuler et de mieux comprendre le phénomène de fissuration à chaud. De même, le travail de thèse présenté ici a permis d'apporter des éléments fondamentaux, obtenus par expériences, utiles au développement et à la compréhension de phénomènes physiques pouvant être développés au niveau du domaine des simulations numériques (dynamique moléculaire, champ de phase).

## 1.3 Travail de thèse

En général, dans les alliages métalliques tels que l'aluminium ou le nickel, de structure cubique faces centrées, les dendrites sont contraintes de croître le long des directions  $\langle 100 \rangle$ , nous indiquant que l'énergie interfaciale,  $\gamma_{sl}$ , permet aux croissances dendritiques de respecter les symétries du système cristallin. Il n'est pas rare de trouver dans la nature de tels types de croissances dendritiques. Celles-ci étant caractérisées par la croissance d'une pointe primaire à une échelle microscopique de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , puis par l'évolution non linéaire de branches secondaires et tertiaires à une échelle mésoscopique de 100  $\mu\text{m}$  au mm. Dans l'ordre des formes de la nature, les dendrites se placent entre les cristaux bien ordonnés, et les structures fractales issues du chaos. Un exemple de la nature est la structure hexagonale de la glace apparente dans les cristaux de glace (voir figure 1.2-A) ou de neige (voir figure 1.2-B). D'une manière générale la croissance dendritique est influencée par la variation de l'énergie interfaciale (influence étudiée et développée dans la section 2.5) et l'anisotropie de la cinétique d'attachement. Cette dernière joue cependant un rôle très faible pour les métaux solidifiés à faible vitesse.

Ce travail de thèse, ou tout du moins sa problématique, a été inspiré par le travail de recherche et les observations de S. Henry sur les dendrites maclées [10] et d'A. Sémoroz [11] sur des revêtements de zinc ("coating" en anglais) sur des tôles d'acier inoxydable. Sous cer-

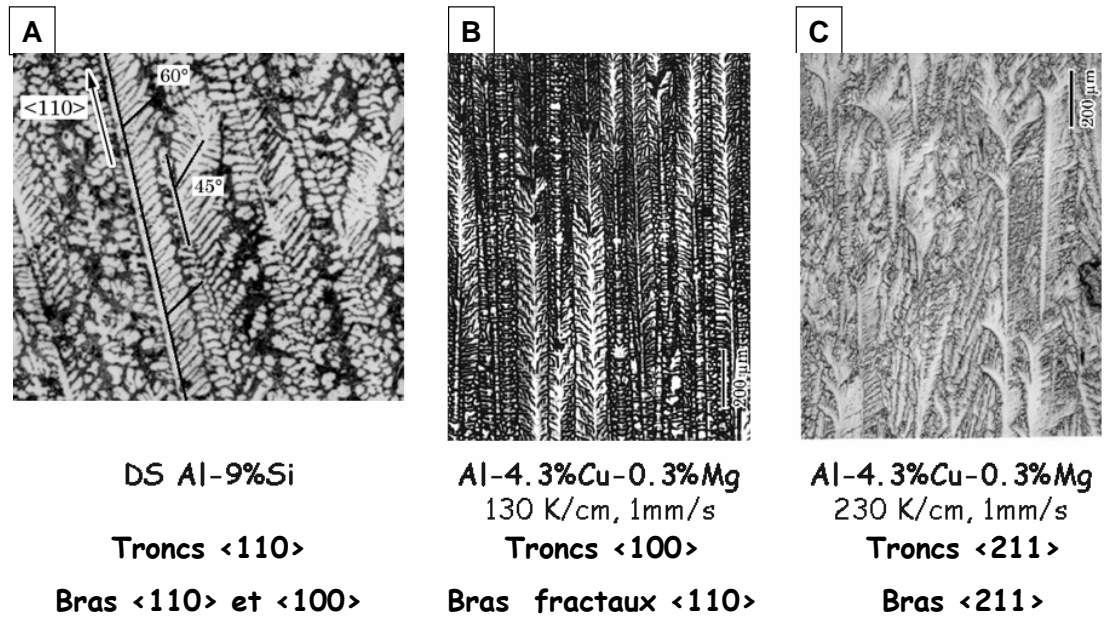


**FIG. 1.2:** (A) dendrite de glace, (B) flocon de neige.

taines conditions de solidification, les alliages d'aluminium présentent en effet des morphologies dendritiques particulières, différentes des dendrites conventionnelles  $\langle 100 \rangle$  communes à la plupart des métaux à structure cubique faces centrées. Par exemple, pour un gradient et une vitesse de solidification élevés, en présence de convection, on peut obtenir des dendrites maclées (“twinned dendrites” ou “feathery” grains en anglais). Ces dendrites, croissant selon une direction  $\langle 110 \rangle$ , ont des troncs séparés en leur centre par un plan de macle cohérent  $(111)$  (figure 1.3-A). Lors de cette étude, S. Henry [10, 12, 13], a également mis en évidence des dendrites sans macles, mais croissant selon des directions  $\langle 110 \rangle$ , voire  $\langle 211 \rangle$  (respectivement figures 1.3-B et figure 1.3-C).

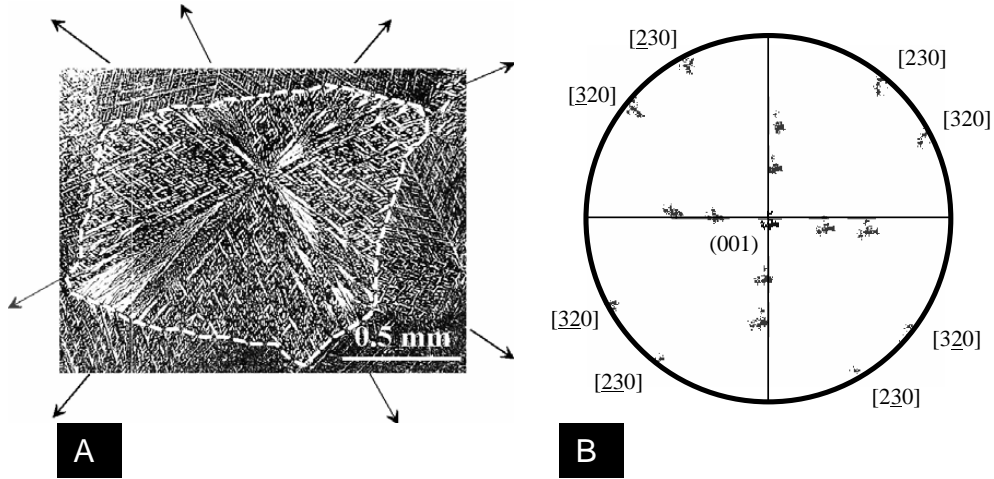
En parallèle à ces études, A. Sémoroz [14, 15] a montré, lors de son travail de thèse sur les procédés de revêtement à chaud de tôles d'acier, que les dendrites d'un alliage Al-43% Zn ne croissent pas selon les directions  $\langle 100 \rangle$ , ni même  $\langle 110 \rangle$ , mais selon  $\langle 320 \rangle$  ! La figure 1.4-(A) montre des dendrites  $\langle 320 \rangle$  observées dans un grain d'un revêtement ayant un plan  $(001)$  parallèle à la surface de l'échantillon. Les 8 directions de croissance correspondent précisément aux orientations cristallographiques  $\langle 320 \rangle$  observées sur la figure de pôle 1.4-(B) et non pas aux 4 directions  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$  contenues dans ce plan. Ces directions de croissance  $\langle 320 \rangle$ , situées systématiquement de part et d'autre des directions  $\langle 110 \rangle$ , sont bien dues à la composition de l'alliage et non pas à la relativement faible épaisseur du revêtement (environ  $20\mu\text{m}$ ), puisque ces dendrites ont été également observées dans des échantillons massifs obtenus par solidification Bridgman [14].

Ces observations soulèvent la question de l'influence de l'anisotropie de l'énergie inter-



**FIG. 1.3:** Différents types de morphologies dendritiques observées par Henry et. al. [2].

(A) Morphologie dendritique observée dans un grain maclé apparu au sein d'un lingot d'alliage Al-9% Si solidifié unidirectionnellement (coupe longitudinale) les dendrites ont cru selon une direction  $\langle 110 \rangle$ . (B) Structure dendritique d'un alliage Al-Cu-Mg solidifié par la méthode Bridgman avec une vitesse de tirage de 1 mm/s et sous un gradient de 130 K/cm. La solidification a eu lieu du bas vers le haut, avec des dendrites qui croissent avec des troncs selon une direction  $\langle 100 \rangle$  et des bras secondaires fractaux selon  $\langle 110 \rangle$ . (C) même alliage qu'en (B) mais solidifié avec une vitesse de tirage de 1 mm/s et sous un gradient de 230 K/cm. Cette fois, les dendrites ont des troncs et des bras secondaires qui ont cru selon une direction  $\langle 211 \rangle$ , et tournent en cours de croissance.



**FIG. 1.4:** (A) Directions de croissance dendritiques (montrées grâce aux flèches) observées à la surface d'un alliage Al-43 pct pds-Zn et ayant cru dans un revêtement de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [16]. Le grain a un plan (001) parallèle à la surface du revêtement, comme on peut l'observer sur la figure de pôle en (B) (points au centre de la figure de pôle) et les dendrites ont été identifiées comme croissant selon des directions  $\langle 320 \rangle$  [14], situées sur le cercle de la projection.

faciale solide-liquide sur les directions de croissance des dendrites. Et puisque la direction de croissance des dendrites métalliques est principalement liée à l'anisotropie de l'énergie interfaciale solide-liquide,  $\gamma_{sl}$ , ces observations semblent indiquer que des éléments de soluté, tels que le zinc, peuvent influencer cette anisotropie. Le zinc est un élément de soluté particulièrement intéressant pour plusieurs raisons. C'est un élément solidifiant avec une structure hexagonale, avec des directions de croissance  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  situées dans le plan basal<sup>2</sup>. A haute température, sa solubilité dans l'aluminium est très élevée (jusqu'à 83 % pds Zn). Comme l'énergie interfaciale de l'aluminium a une très faible anisotropie ( $\sim 1\%$  [18]), de fortes teneurs en zinc pourraient modifier l'énergie interfaciale, et par là les directions de croissance dendritique.

Ainsi, la problématique de ce travail de thèse est d'étudier l'influence d'ajouts d'éléments de soluté tels que le zinc sur l'anisotropie de l'énergie interfaciale solide-liquide de l'aluminium de manière indirecte en observant les directions de croissance des dendrites. Aussi surprenant que cela puisse paraître, une telle influence n'a jusqu'alors jamais été étudiée.

Le travail exposé dans ce document s'articulera autour de cinq parties. Tout d'abord, dans le chapitre 2, nous nous attacherons à rappeler les fondements physiques et la théorie de la croissance des structures dendritiques. Ensuite, une description détaillée des expériences réalisées et des méthodes d'analyses utilisées sera présentée dans le chapitre 3. On s'atta-

<sup>2</sup>les dendrites de zinc peuvent aussi croître selon l'axe  $c$ , mais à une vitesse deux fois moindre que des bras  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  [17].

chera tout particulièrement à la technique par Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) largement utilisée lors de ce travail de thèse. Les résultats expérimentaux puis, ceux obtenus par simulation par champ de phase, seront présentés et discutés respectivement dans les chapitres 4 et 5. Enfin, nous tirerons les conclusions quant à l'apport de ce travail et les nouvelles perspectives qu'il ouvre.

---

# Chapitre 2

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA SOLIDIFICATION DENDRITIQUE

---

### 2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les éléments de la théorie de la solidification qui sont utilisés dans la suite de ce travail.

Les notions de diagramme de phase, d'énergie interfaciale, de germination, de microségrégation, de croissance dendritique (en particulier leur formation et l'influence de l'énergie interfaciale), mais aussi de la structure de grains (texture, compétition de croissance), seront abordées dans les paragraphes qui vont suivre. Toutefois, ces notions ne sont pas exhaustives et se contentent du “savoir” nécessaire à l'interprétation des résultats ainsi que du travail de modélisation développé dans le chapitre 5.

### 2.2 Diagramme de phase

Le diagramme de phase Al-Zn (figure 2.1) présente deux particularités :

- un vaste domaine de solution solide  $\alpha$  (cfc), s'étendant jusqu'à 84 pct en poids de zinc à 382°C,
- un domaine d'immiscibilité entre deux phases  $\alpha$  contenant des pourcentages différents en zinc.

La solubilité du Zn dans la phase  $\alpha$ -Al est très importante à haute température et diminue rapidement avec la chute de température. A température ambiante, le diagramme de phase prédit que la phase primaire  $\alpha$ -Al des bras de dendrites doit se décomposer en deux phases (transformation monotectoïde), l'une riche en zinc de structure hcp et l'autre riche en aluminium de structure fcc. Selon Löffler et al. [19], les réactions de précipitation dans les échantillons trempés Al-Zn sont tout à fait possible à température ambiante sans aucun traitement thermique.

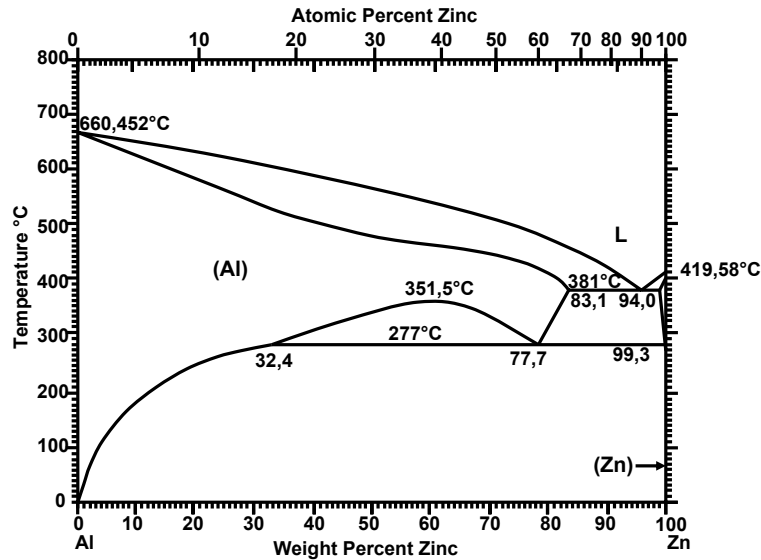


FIG. 2.1: diagramme de phase Al-Zn [20].

## 2.3 Microstructure et solidification

La majorité des microstructures formées lors de la solidification d'alliages binaires peuvent être groupées en deux catégories :

- les structures eutectiques caractérisées par la croissance couplée de deux phases solides avec un interface plan (eutectiques réguliers) ou quasi-plan (eutectiques irréguliers),
- les structures dendritiques caractérisées par la croissance d'une seule phase sous forme de "sapins" (en grec  $\delta\epsilon\nu\rho\nu$  = dendron = arbre) avec une interface non isotherme.

Les modèles de croissance de ces 2 types de microstructures se basent sur les mêmes concepts [7] :

- solution des phénomènes de transport (diffusion de chaleur et de masse) en tenant compte de l'effet de capillarité, conduisant à une relation entre le nombre de Péclet<sup>1</sup> d'une part, et l'écart de "équilibre" d'autre part, mesuré par la surfusion  $\Delta T$  ou la sursaturation  $\Omega$ .
- application d'un critère de croissance (extremum, critère de stabilité morphologique) pour définir la taille de la microstructure en fonction des conditions de solidification (vitesse ou surfusion de croissance donnée).

Les microstructures eutectiques et dendritiques peuvent apparaître de deux façons :

- microstructures colonnaires,
- microstructures équiaxes.

<sup>1</sup>Le nombre de Péclet est le produit d'une dimension caractéristique (le rayon de la pointe de la dendrite  $R$  ou l'espacement eutectique  $\lambda$ ) et de la vitesse de croissance  $v$  divisé par le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide,  $D_\ell$ .



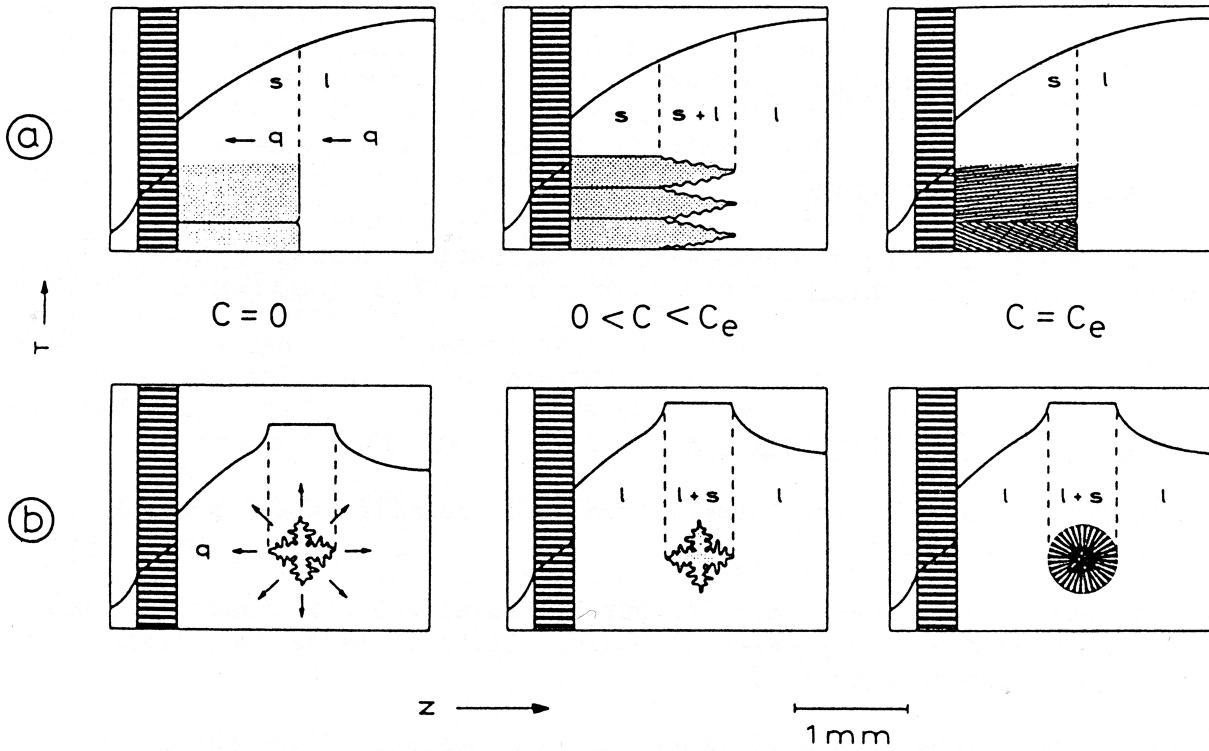


FIG. 2.2: Microstructures (a) colonnaires  $G > 0$  et (b) équiaxes  $G < 0$  [7].

La figure 2.2 montre ces deux formes de croissance ((a) et (b)) pour trois compositions différentes. Pour ce qui est d'un métal pur ( $C = 0$ ), la solidification colonnaire dans un gradient thermique  $G > 0^2$  conduit toujours à une interface plane. Si l'on ajoute à ce métal un élément de soluté ( $0 < C < C_e$ ), l'interface peut devenir instable et former des dendrites si le rapport (gradient thermique ( $G$ )) / (vitesse de solidification( $V$ )) est insuffisant. Par contre, un alliage binaire de composition eutectique ( $C = C_e$ ) se comporte de façon analogue à un métal pur avec formation d'un front plan en solidification dirigée. La croissance équiaxe dans un gradient  $G$  est généralement instable, que cela soit un métal pur ou un alliage.

La formation et la description des croissances dendritiques (en particulier colonnaires) seront traitées dans la section 2.7 croissance dendritique. Avant cela, nous abordons une grandeur statique qui conditionne fortement la croissance des dendrites, l'énergie interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sl}$ .

<sup>2</sup>Le gradient thermique est mesuré selon la normale pointant dans le liquide

## 2.4 Energie interfaciale

**L'énergie interfaciale solide - liquide**,  $\gamma_{sl}$ , est définie comme l'excès d'énergie libre volumique contenue “dans” l'interface. Pour un métal pur, un solide semi-infini en équilibre avec le liquide est à la température de fusion  $T_m$ . Son énergie libre molaire  $G_s^m$  est égale à celle du liquide  $G_\ell^m$ . Mais les atomes à l'interface, de par leur environnement, auront un excès d'énergie libre  $\Delta G^m$ . L'énergie interfaciale est alors décrite comme :

$$\gamma_{sl} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta G^m}{V^m} . dz \quad (2.1)$$

où  $V^m$  est le volume molaire. Comme le solide est cristallin, cette énergie est anisotrope, c'est-à-dire que  $\gamma_{sl}(\vec{n})$  est fonction de la direction normale  $\vec{n}$  à l'interface plan solide-liquide repéré par rapport aux axes cristallographiques (*e.g.*  $\langle 100 \rangle$  pour un système cubique). Pour les métaux, cette anisotropie est faible (quelques %). Cependant, elle joue un rôle important dans les formes d'équilibre des cristaux et plus encore sur les directions de croissance des dendrites. En effet, l'anisotropie de la tension de surface et celle de la cinétique d'attachement des atomes sont les propriétés qui assurent la stabilité des dendrites et fournissent les lois de “sélection”. De plus, l'anisotropie de l'énergie interfaciale pour les métaux détermine les directions de croissance dendritique des bras primaires et secondaires.

Avec le développement des techniques de calculs numériques permettant de simuler les microstructures de solidification, telles que le champ de phase, des données précises sur l'énergie interfaciale solide-liquide sont nécessaires. Ces dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés pour caractériser l'énergie interfaciale et son influence sur la croissance, en particulier grâce à la dynamique moléculaire [21–25] (voir détails dans le chapitre 5) ou encore par des techniques expérimentales [18, 26, 27]. Au delà des techniques récemment développées par Hoyt et. al. [22], deux méthodes ont été appliquées avec succès. La première méthode permet de calculer le travail nécessaire à la création d'un interface solide-liquide [24, 25] et la seconde méthode évalue les fluctuations de l'interface qui sont directement reliées à la “stiffness” (rigidité) de la surface [21, 22]. Expérimentalement, des mesures d'anisotropie de l'énergie interfaciale solide-liquide ont été réalisées, grâce à l'observation directe des formes d'équilibre d'un cristal d'alliage organique, transparent, dans un liquide [28, 29] et pour des métaux à partir de gouttelettes de liquide en équilibre avec leur solide et ensuite trempées [18, 26, 27, 30]. De tels essais nécessitent une précaution extrême puisque l'anisotropie de l'énergie interfaciale est très faible et la forme d'équilibre est quasi sphérique. Cependant des mesures fiables ont pu être extraites d'essais pour des gouttelettes contenues dans un plan cristallographique (001) pour des alliages d'Al-Cu [18] et d'Al-Si [18, 26] et en trois dimensions pour un système d'Al-Sn [27].

Dans le paragraphe suivant, nous explicitons en détail les expressions mathématiques nécessaires à la définition de l'énergie interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sl}$ .

Phase	Alliage	$\gamma_{sl}$ [mJ m <sup>-2</sup> ]
Al	Al-Mg	$\gamma_{sl}^0 = 149 \pm 19$
	Al-Cu	$\gamma_{sl}^0 = 163 \pm 21$
	Al-Si	$\gamma_{sl}^0 = 169 \pm 22$
Zn	divers	$\gamma_{sl}^0 = 87 \pm 15$ (selon l'axe c)

**TAB. 2.1:** Energies interfaciales solide-liquide pour l'Al et le Zn. Gündüz et Hunt [32] ont mesuré les valeurs dans l'Al par une méthode de ménisque, tandis que celles pour le Zn ont été mesurées par Eustathopoulos par la technique des gouttelettes [33].

### Expression mathématique de l'énergie interfaciale solide-liquide

L'interface solide-liquide pour l'Al et le Zn est diffus puisque ce sont des métaux et que par conséquent leur entropie de fusion est faible [7]. Comme nous l'avons explicité dans le paragraphe précédent, l'énergie interfaciale,  $\gamma_{sl}$ , est définie comme l'intégrale du surplus d'énergie libre sur l'épaisseur de l'interface diffuse. L'énergie interfaciale est un scalaire mais puisque la phase solide n'est pas isotrope elle dépend de l'orientation cristallographique du solide (voir table 2.1), et s'écrit donc comme  $\gamma_{sl}(\vec{n})$ . Elle devra être développée en 3D selon les harmoniques sphériques [31]. Nous allons tout d'abord ne considérer cette fonction que dans un plan spécifique (en 2D). Dans le cas de l'Al pour un plan (001), la forme d'équilibre des gouttelettes de liquide dans le solide d'Al est quasi-circulaire avec une légère anisotropie d'ordre 4 (Figure 2.3-a). Ainsi,  $\gamma_{sl}$  dans un plan (001) a les mêmes caractéristiques et peut être approximé par une telle fonction :

$$\gamma_{sl}^{(001)}(\theta) = \gamma_{sl_0}^{(001)}(1 + \varepsilon_4^{(001)} \cos 4\phi) \quad (2.2)$$

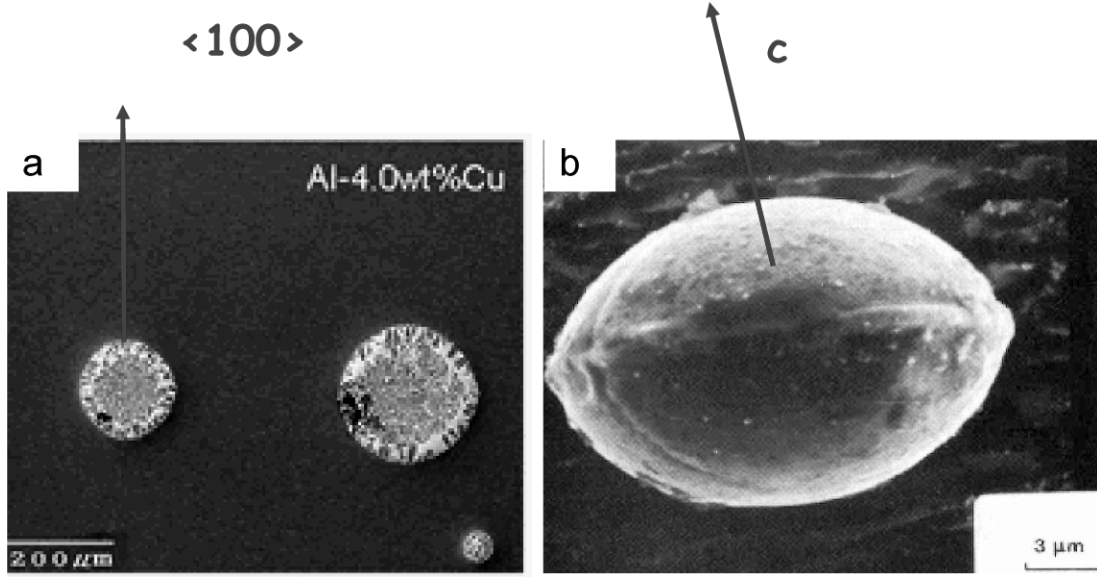
où  $\gamma_{sl_0}^{(001)}$  est une valeur moyenne de  $\gamma_{sl}$ ,  $\varepsilon_4^{(001)}$  le terme d'anisotropie d'ordre 4 et  $\phi$  l'angle entre [100] et la direction considérée. La valeur de  $\varepsilon_4^{(001)}$  est de l'ordre de 1% ou moins, dépendant de la composition du liquide en contact avec l'Al solide.

Par contre, la fonction de  $\gamma_{sl}$  associée au Zn est plus compliquée que pour l'Al. En effet le zinc a une symétrie hexagonale plus faible. Dans le plan basal, la forme d'équilibre est également très proche d'un cercle [35] avec une faible valeur d'anisotropie d'ordre 6. De la même manière que pour l'Al, on peut déterminer une expression pour définir  $\gamma_{sl}$  dans le plan (0001).

$$\gamma_{sl}^{(0001)}(\theta) = \gamma_{sl_0}^{(0001)}(1 + \varepsilon_6^{(0001)} \cos 6\phi) \quad (2.3)$$

où  $\phi$  est l'angle entre  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  et la direction considérée. La valeur de  $\varepsilon_6^{0001}$  est méconnue, mais reste faible (de l'ordre de 1% ou moins).

Dans un plan  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ , le zinc présente une anisotropie de  $\gamma_{sl}$  beaucoup plus élevée. Compte tenu de la symétrie, elle peut être développée comme [11] :



**FIG. 2.3:** Formes typiques de gouttelettes de liquide trempées en équilibre avec le solide et permettant de déterminer les valeurs d'anisotropie de  $\gamma_{sl}$ . (a) Al-Cu [27], (b) Zn (quasi pur) [34].

$$\gamma_{sl}^{(\bar{1}2\bar{1}0)}(\theta) = \gamma_{sl_0}^{(\bar{1}2\bar{1}0)}(1 + \varepsilon_2^{(\bar{1}2\bar{1}0)} \cos 2\theta) \quad (2.4)$$

où  $\theta$  serait l'angle entre l'axe  $c$  et la direction de croissance considérée.

D'après Eustathopoulos *et al.* [33],  $\varepsilon_2 \simeq 35\%$ . Cette forte anisotropie donne une forme de lentille avec une arête dans le plan basal. Nous verrons dans la section 2.5 que la construction de cette forme d'équilibre n'utilise en fait pas toutes les valeurs de  $\gamma(\vec{n})$ .

En 3D, la relation d'orientation de  $\gamma_{sl}$  est décrite comme un développement dans la base des harmoniques sphériques respectant la symétrie du cristal. Elle peut aussi s'exprimer comme une combinaison des composants  $(n_x, n_y, n_z)$  du vecteur  $\vec{n}$ , toujours respectant la symétrie du cristal. Pour une symétrie cubique telle que celle de l'aluminium, les premières expressions de  $\vec{n}$  respectant cette symétrie sont<sup>3</sup> :

$$Q = n_x^4 + n_y^4 + n_z^4 \quad (2.5)$$

$$S = n_x^2 n_y^2 n_z^2 \quad (2.6)$$

L'énergie de surface correspondante s'exprime comme [36] :

$$\gamma_{sl}(\mathbf{n}) = \gamma_{sl}^0 \left[ 1 + \varepsilon_1 \left( Q - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left( 3Q + 66S - \frac{17}{7} \right) + \varepsilon_3 (65Q^2 - 94Q - 208S + 33) + \dots \right] \quad (2.7)$$

Dans la plupart des études, l'anisotropie de l'énergie interfaciale a été décrite par une expansion des termes jusqu'au second ordre, c'est-à-dire que les coefficients  $\varepsilon_3$  et d'ordre

---

<sup>3</sup> $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$

supérieur ont été négligés. Pour Al-Cu et Al-Sn les valeurs de  $\varepsilon_1$  ont été évaluées positives et négatives pour  $\varepsilon_2$  [27,37].

Les dendrites peuvent croître, dans des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium, selon des directions variées. Chan *et al.* [31] n'ont pas explicitement dissocié les contributions de l'anisotropie de l'énergie interfaciale et de la cinétique d'attachement. Mais ces auteurs avaient déjà exprimé l'énergie interfaciale en terme d'harmoniques sphériques. Dans le référentiel où les axes x, y, z correspondent aux directions  $\langle 100 \rangle$ , les termes qui respectent la symétrie cubique de la phase solide sont les suivants :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{sl0}} = 1 + \varepsilon_4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + \varepsilon_6 \left[ Y_6^0 + \sqrt{\frac{7}{2}}(Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \\ + \varepsilon_8 \left[ Y_8^0 + \sqrt{\frac{14}{99}}(Y_8^4 + Y_8^{-4}) + \sqrt{\frac{65}{198}}(Y_8^8 + Y_8^{-8}) \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

où  $\gamma_{sl0}$  est la valeur référence de l'énergie interfaciale solide-liquide. Les " $\varepsilon_i$ " sont les contributions de l'anisotropie de l'énergie interfaciale et les fonctions  $Y_\ell^m(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques de l'angle azimuthal,  $\theta$ , et de l'angle polaire,  $\phi$ , donnés par  $A_\ell^m e^{im\phi} P_\ell^m(\cos \theta)$ , où  $P_\ell^m(\cos \theta)$  sont les polynômes de Legendre associés et  $A_\ell^m$  les facteurs de normalisation. La première contribution fournit les directions standards  $\langle 100 \rangle$  (pour  $\varepsilon_4 > 0$ ), tandis que la seconde contribution, prise séparément, produit des dendrites  $\langle 110 \rangle$  si  $\varepsilon_6 < 0$  [10]. Cependant, cette dernière, malgré l'ordre 6 dans le  $\cos \theta$ , se réduit en un  $\cos(4\phi)$  dans un plan (001).

Le premier terme donnant une dépendance en  $\cos(8\phi)$  dans un plan (001) est le terme en  $\varepsilon_8$ . Il faut remarquer que Karma [38] n'a pas invoqué ce terme pour expliquer les changements de direction de croissance dans les alliages Al-Zn.

### Rigidité de l'interface

L'influence de l'énergie interfaciale sur la forme d'équilibre d'un cristal en contact avec le liquide dans un alliage peut-être quantifiée par la relation généralisée de Gibbs-Thomson :

$$T^* = T_\ell(C_\ell^*) - \Delta T_r \quad (2.9)$$

qui exprime la température de l'interface,  $T^*$ , en fonction de la température  $T_\ell$  pour une concentration  $C_\ell^*$  du liquide, de la surfusion de courbure,  $\Delta T_r$ . Pour un interface isotrope, la surfusion de courbure peut être exprimée comme :

$$\Delta T_r = 2\Gamma_{sl}\kappa \quad (2.10)$$

où  $\kappa$  est la courbure moyenne locale de l'interface et  $\Gamma_{sl} = \frac{\gamma_{sl}}{\Delta S_f}$  le coefficient de Gibbs-Thomson. On a :

$$\kappa = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.11)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux locaux de l'interface solide-liquide.

Si l'énergie interfaciale solide-liquide est anisotrope, Herring a montré que cette surfusion s'exprime comme [39] :

$$\Delta T_r(\mathbf{n}) = \frac{1}{\Delta S_f} \left[ \kappa_1 \left( \gamma_{sl}(\mathbf{n}) + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}(\mathbf{n})}{\partial \vartheta_1^2} \right) + \kappa_2 \left( \gamma_{sl}(\mathbf{n}) + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}(\mathbf{n})}{\partial \vartheta_2^2} \right) \right] \quad (2.12)$$

où  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  sont les deux courbures principales de l'interface solide-liquide et  $\vartheta_1$  et  $\vartheta_2$  sont leurs coordonnées polaires associées. Les termes entre parenthèses devant les termes de courbures sont les deux principales composantes de la rigidité de l'interface. Ces termes sont composés des dérivées partielles secondes de  $\gamma_{sl}(\mathbf{n})$ .

Dans l'hypothèse d'un interface localement sphérique, c'est-à-dire  $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa$ , l'équation 2.12 devient [27] :

$$\Delta T_r(\mathbf{n}) = 2\kappa \Gamma_{sl}^0 \Phi_r(\mathbf{n}) \quad (2.13)$$

$$\Phi_r(\mathbf{n}) = \frac{1}{\gamma_{sl}^0} \left[ \gamma_{sl}(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \gamma_{sl}(\mathbf{n})}{\partial \vartheta_1^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}(\mathbf{n})}{\partial \vartheta_2^2} \right) \right] \quad (2.14)$$

où  $\Gamma_{sl}^0 = \gamma_{sl}^0 / \Delta S_f$  est un coefficient de Gibbs moyen et  $\Phi_r(\mathbf{n})$  est la rigidité normalisée de l'interface définie par Napolitano [27].  $\Phi_r(\mathbf{n})$  est une fonction scalaire qui peut être déduite si l'on connaît  $\gamma_{sl}(\mathbf{n})$ .

En général, la rigidité de l'interface est bien plus anisotrope que l'énergie interfaciale. Cet état de fait est facilement démontrable si l'on considère que la formulation mathématique, communément utilisée pour décrire la faible anisotropie dans les plans (100) d'un cristal cubique, est donnée par l'équation 2.2. On peut immédiatement en déduire que l'anisotropie de la rigidité interfaciale,  $\gamma_{sl} + d^2 \gamma_{sl} / d\theta^2$  est 15 fois plus élevée que  $\gamma_{sl}$  et de signe opposé. Comme on peut l'observer sur la figure 2.4-A, avec un seul terme  $\varepsilon_1 > 0$  dans l'expression 2.7 la rigidité de l'interface présente des minima le long des directions  $\langle 100 \rangle$  qui correspondent alors aux maxima de l'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$ . Cependant, cette coïncidence n'est pas forcément vérifiée pour des fonctions d'anisotropie plus complexes [38].

Dans le formalisme de Chan *et al.* [31] et dans un souci de simplification, on calculera la rigidité moyenne de l'interface donnée par :

$$S(\theta, \phi) = 2\gamma_{sl} + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}}{\partial \theta_1^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}}{\partial \theta_2^2} = 2\gamma_{sl} + \Delta \gamma_{sl} = 2\gamma_{sl} + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \gamma_{sl}}{\partial \phi^2} + \tan^{-1} \theta \frac{\partial \gamma_{sl}}{\partial \theta} \quad (2.15)$$

où  $\Delta$  est le laplacien sphérique,  $(\theta, \phi)$  étant les coordonnées sphériques.

En utilisant l'expression donnée par l'équation 2.8,  $S(\theta, \phi)$  dans un plan (001) ne peut prendre que la forme suivante par symétrie :

$$\frac{S(\frac{\pi}{2}, \phi)}{S_0} = 1 + \eta_4 \cos(4\phi) + \eta_8 \cos(8\phi) \quad (2.16)$$

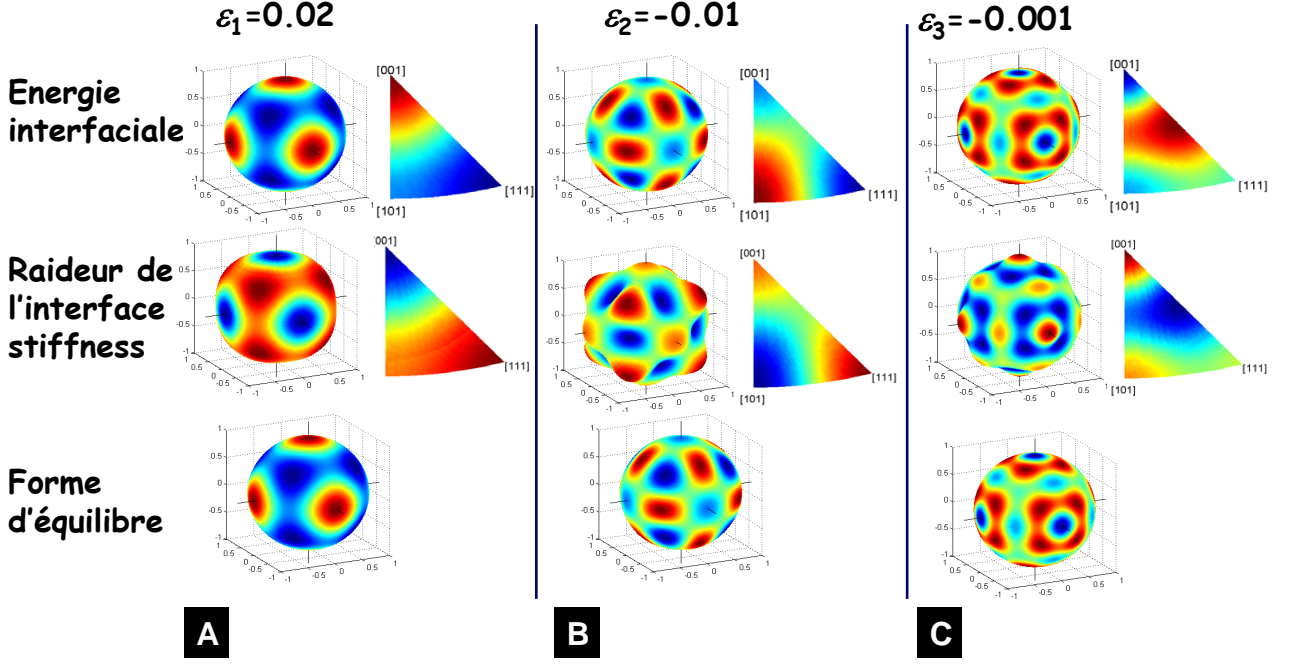


FIG. 2.4: Représentations 3D de l'énergie interfaciale, de la “raideur” de l'interface et de la forme d'équilibre pour 3 valeurs de coefficient  $\varepsilon_i$  [40].

où  $\eta_4$  et  $\eta_8$  peuvent être reliés de manières complexes aux  $\varepsilon_i$ . Dans ce plan (001), les convexités du cristal (maximum de  $\kappa$ ) sont déterminées par les minima de la raideur moyenne (équation 2.16). On obtient alors :

$$\sin(4\phi)[\eta_4 + 4\eta_8 \cos(4\phi)] = 0 \quad (2.17)$$

Pour  $\eta_4 > 0$  et  $\eta_4 \approx 0$ ,  $\phi = 0$  et  $\frac{\pi}{2}$  correspondent aux minima (direction  $\langle 100 \rangle$ ), tandis que  $\phi = \frac{\pi}{4}$  (*i.e.*, directions  $\langle 110 \rangle$ ) sont les maxima de la raideur. Cependant, les termes entre crochets peuvent donner de nouveaux minima quand  $|\frac{\eta_4}{\eta_8}| < 4$ . Ces minima correspondent à :

$$\phi = \frac{1}{4} \arccos\left(-\frac{\eta_4}{4\eta_8}\right) \quad (2.18)$$

Cependant, cette minimisation de la raideur dans un plan n'a que peu de sens dans des cas plus complexes, puisque les rayons de courbure principaux ne sont plus égaux. La question de savoir selon quelle direction croît une dendrite lorsque  $\kappa_1 \neq \kappa_2$  n'étant à notre connaissance pas un problème résolu, nous pouvons regarder le problème sous un autre angle. En supposant l'énergie interfaciale  $\gamma_{s\ell}(\vec{n})$ , la forme d'équilibre du cristal peut être déduite par l'équation de Herring (éq. 2.12) ou par un formalisme que nous développerons dans la section suivante. Une fois cette forme connue, les convexités du cristal nous aideront à mieux comprendre les directions de croissance des dendrites.

## 2.5 Forme d'équilibre d'un cristal

Nous nous proposons maintenant d'étudier la forme d'un grain de solide en équilibre thermodynamique avec le liquide à la température  $T$  homogène, tout d'abord en 2D avec  $\gamma_{sl}(\theta)$  supposée connue. La forme d'équilibre d'un germe de solide isolé est celle qui minimise, à volume constant, l'énergie libre de surface. (Nous interdisons toute déformation volumique, trop coûteuse en énergie élastique). Nous avons alors :

$$E_S = \int_S \gamma_{sl} ds \quad (2.19)$$

où l'intégrale est calculée sur toute la surface du cristal.

Un moyen pour obtenir la forme d'équilibre est d'observer un cristal formé par une gouttelette de liquide dans une matrice solide. L'avantage d'étudier la forme d'une gouttelette de liquide en équilibre dans une phase solide est que les gouttelettes sont mécaniquement stables et ne sont pas sujettes au mouvement dû à la force gravitationnelle telles que pour des particules de solide dans du liquide. Toutefois, des gouttelettes liquides peuvent migrer par diffusion dans un gradient thermique [41]. Napolitano *et al.* [27] ont observé que des gouttelettes d'un alliage d'Al-Sn, prennent une forme d'équilibre légèrement non-sphérique et en déduisent une anisotropie d'environ 1% (voir Fig. 2.3-(a)).

Pour une anisotropie faible de  $\gamma_{sl}$ , une manière très élégante de trouver la forme d'équilibre d'un cristal est le formalisme du  $\xi$ -vecteur de Cahn et Hoffman [42–44]. En effet, utiliser les relations d'Herring 2.12 présente des impasses : Soit l'on connaît le  $\gamma$ -plot, mais selon quelles directions doit-on calculer les dérivées ? Soit l'on connaît la forme d'équilibre ainsi que les rayons de courbures principaux, mais comment revenir au  $\gamma$ -plot ? Ainsi Cahn et Hoffman ont introduit le formalisme du  $\xi$ -vecteur, en coordonnées sphériques. Le  $\xi$ -vecteur est défini comme :

$$\vec{\xi} = \vec{\nabla}(\gamma_{sl}r) = \gamma_{sl}\vec{n} + \frac{\partial\gamma_{sl}}{\partial\theta}\vec{\theta} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial\gamma_{sl}}{\partial\phi}\vec{\varphi} \quad (2.20)$$

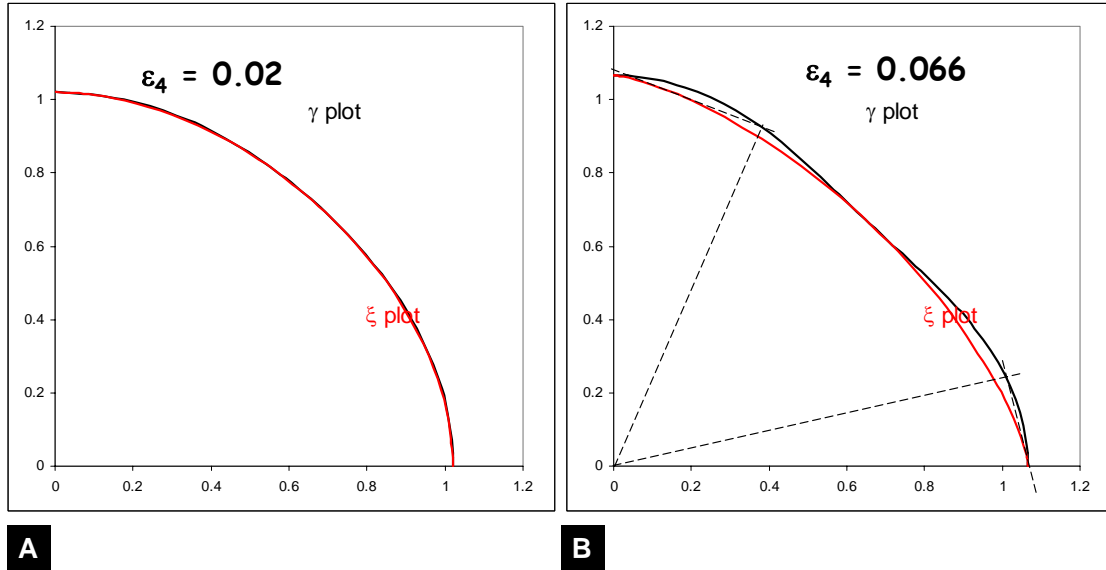
où  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles azimuthal et polaire et  $\vec{n}$ ,  $\vec{\theta}$  et  $\vec{\varphi}$  les vecteurs unitaires du système de coordonnées sphériques. La forme d'équilibre  $\vec{r}(\vec{n})$  est alors donnée par :

$$\vec{r}(\vec{n}) = P\vec{\xi}(\vec{n}) \quad (2.21)$$

où  $P = 2T_m/((T_m-T)L)$  est le facteur d'échelle. La forme d'équilibre est dorénavant associée à l'enveloppe du  $\xi$ -plot. La figure 2.5 compare, pour un problème 2D, l'enveloppe de la forme d'équilibre par les deux méthodes, celle à partir des formules d'Herring ( $\gamma$ -plot) 2.12 et celle utilisant le formalisme de Cahn et Hoffman ( $\xi$ -plot) et ce, pour deux différentes valeurs d'anisotropie  $\varepsilon_4$ .

La figure 2.4 représente en 3D les différentes grandeurs physiques : l'énergie interfaciale, la raideur de l'interface (stiffness) et la forme d'équilibre finale du cristal calculée avec le





**FIG. 2.5:** Forme d'équilibre obtenue pour deux valeurs différentes d'anisotropie  $\varepsilon_4$  et ce, superposition des courbes selon les formalismes d'Herring ( $\gamma$ -plot) et celui de Cahn et Hoffman ( $\xi$ -plot).

$\xi$ -vecteur pour trois valeurs différentes de  $\varepsilon_i$ . Si les directions de croissances peuvent être déduites par les maxima de la courbure de la forme d'équilibre (en rouge) équivalents aux minimas de la raideur de l'interface (en bleu), dans ce cas on peut déduire que :

- si  $\varepsilon_1 > 0$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$  on a les directions de croissance  $\langle 100 \rangle$ ,
- si  $\varepsilon_1 = 0$ ,  $\varepsilon_2 < 0$ ,  $\varepsilon_3 = 0$  on a les directions de croissance  $\langle 110 \rangle$ ,
- si  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ ,  $\varepsilon_3 < 0$  on a les directions de croissance  $\langle 111 \rangle$ ,

Dans des cas où les 3 coefficients sont non-nuls, les maxima de  $\gamma_{sl}$  ne correspondent plus nécessairement aux minima de la raideur.

### Construction de Wulff

Une construction géométrique simple, connue sous le nom de “construction de Wulff” [45], permet de trouver la forme du cristal qui minimise  $E_S$  (eq. 2.19). A partir de la représentation polaire de l'énergie de surface  $OH = \gamma_{sl}(\theta)$  (fig. 2.6), on trace pour chaque valeur de  $\theta$ , la perpendiculaire en H au vecteur  $\overrightarrow{OH}$ . La forme d'équilibre du cristal est alors géométriquement identique (similaire) à l'enveloppe intérieure de l'ensemble des perpendiculaires, appelée encore podaire de  $\gamma_{sl}(\theta)$ . On peut cependant remarquer que la construction de Wulff donne simplement la forme du cristal, mais pas sa taille qui est une fonction de l'écart de l'équilibre, comme pour le formalisme du  $\xi$ -vecteur. Cette construction peut être généralisée en 3D avec les plans perpendiculaires. Dans le cas où  $\gamma_{sl}$  est très anisotrope et présente des singularités (Fig. 2.7), la forme d'équilibre peut-être facetée.

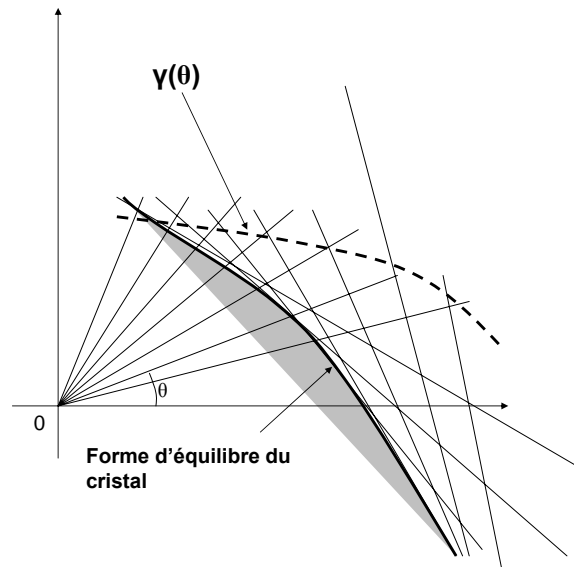
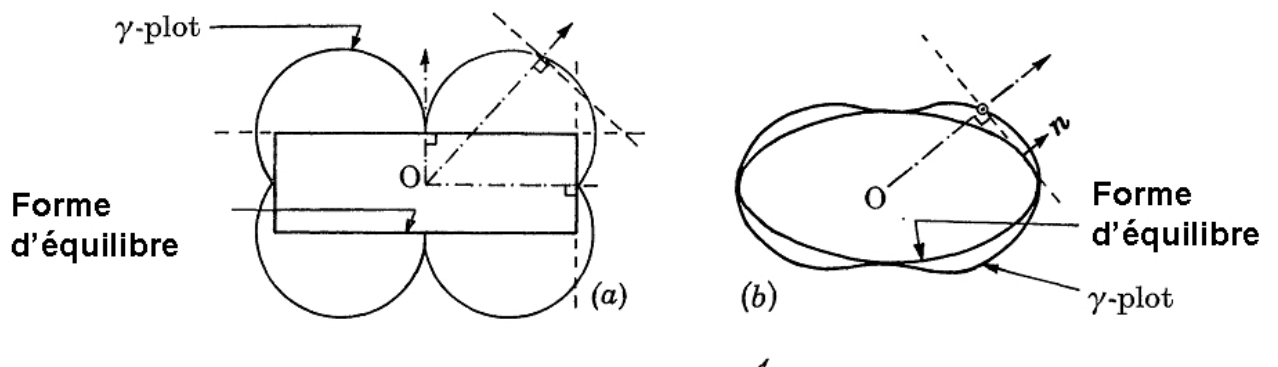
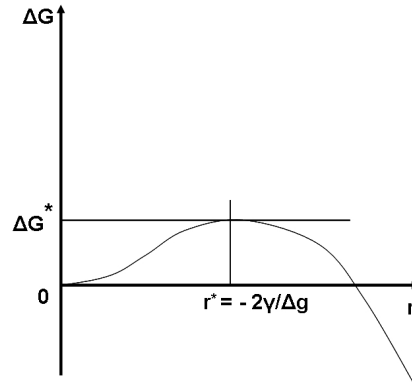


FIG. 2.6: Construction de Wulff


 FIG. 2.7: Illustrations de la construction de Wulff. (a) construction de Wulff afin de déterminer la forme d'équilibre. (b) Inverse de la construction de Wulff afin de déterminer le  $\gamma$ -plot [30].

## 2.6 Germination

L'étude de la germination est d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de la solidification, puisque la germination a une influence sur la structure finale du métal solidifié. En effet, chaque grain grossit à partir d'un germe (particule solide) unique et le nombre de germes qui se forment détermine la taille finale des grains. Ce processus est tellement important que, lors de la coulée de pièces d'aluminium en usine, des affineurs de grains sont ajoutés au métal pour mieux contrôler le phénomène de germination. L'affineur de grains le plus utilisé pour l'aluminium est le diborure de titane ( $\text{TiB}_2$ ). Chaque particule de  $\text{TiB}_2$  constitue le site privilégié de la formation d'un germe. Ainsi, plus la concentration de particules de diborure de titane est grande, plus la densité de germes est élevée et plus la taille finale des grains sera petite. La germination a donc une influence sur la microstructure



**FIG. 2.8:** Evolution de la variation d'énergie libre de Gibbs qui accompagne la formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon.

finale de l'échantillon et sur ses propriétés mécaniques à l'état brut de coulée.

La solidification d'une substance cristalline débute par la formation de petites zones dans lesquelles les atomes sont disposés de façon particulière. A des températures supérieures à la température de fusion  $T_m$  du matériau considéré, du fait de l'agitation thermique des atomes du liquide, de tels germes peuvent certes apparaître mais ils ne sont pas stables et se re-dissolvent rapidement. En revanche, dès que la température descend en dessous de cette valeur  $T_m$ , la phase solide est thermodynamiquement plus stable que la phase liquide. En d'autres termes elle possède une énergie inférieure. Cependant, la création d'une interface a elle-même un coût énergétique. Dans le cas de l'apparition d'un germe sphérique de rayon  $r$ , la variation d'énergie libre de Gibbs peut s'écrire :

$$\Delta G = \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) \Delta g + (4\pi r^2) \gamma \quad (2.22)$$

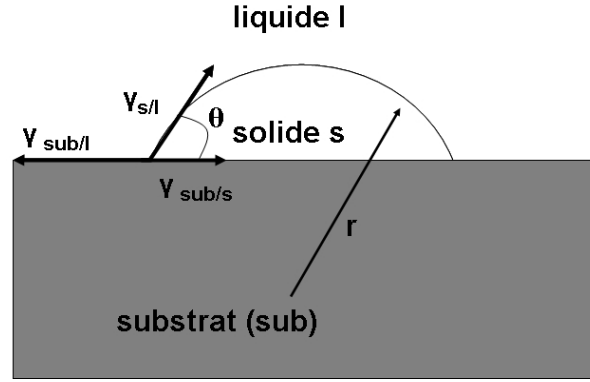
où  $\Delta g$  désigne la différence d'énergie libre de Gibbs entre les phases liquide et solide par unité de volume, et où  $\gamma$  représente l'énergie de surface solide/liquide (en  $\text{J.m}^{-2}$ ).

La courbe correspondante est tracée, dans le cas d'une température inférieure à  $T_m$  sur la figure 2.8.

On constate qu'il existe une taille critique  $r^*$  donnée par la relation :  $d(\Delta G)/dr = 0$ , au dessus de laquelle, l'incorporation d'un nouvel atome va faire diminuer l'énergie libre du système et le faire croître, alors qu'en dessous, le départ d'un atome fait également diminuer cette énergie mais refond le germe critique. Seuls les germes qui ont cette taille critique pourront donc se développer.

L'énergie d'activation  $\Delta G^*$ , barrière énergétique à franchir pour que la solidification puisse réellement débuter, est donnée par :

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi}{3} \right) \frac{\gamma^3}{\Delta g^2} \quad (2.23)$$



**FIG. 2.9:** Schéma de principe de la germination hétérogène d'un germe ayant la forme d'une calotte sphérique sur un substrat plan. L'angle  $\theta$  définit la mouillabilité.

Le phénomène de germination est un processus hors équilibre qui nécessite de vaincre l'énergie de surface ainsi créée à l'interface solide-liquide, grâce à l'énergie libre volumique disponible. On distingue alors deux types de germination :

- germination homogène : le germe se forme directement dans un liquide sans l'aide de particules étrangères et sans contact (pas de contenant). Ce type de germination n'existe que très rarement dans la réalité et elle ne sera donc pas développée. En effet même dans un liquide pur, il subsistera toujours un faible pourcentage d'impuretés ;
- germination hétérogène : la présence de particules dans le liquide ou la surface du contenant tend à éliminer la barrière énergétique (énergie d'activation) qu'un germe doit franchir pour croître.

Si l'on suppose que le substrat sur lequel se forme le germe est plan et que le germe adopte la forme d'une calotte sphérique (Fig. 2.9) de rayon  $r$ , il est possible de montrer que l'énergie d'activation  $\Delta G^*$  est réduite. Elle vaut en effet [46] :

$$\Delta G_{ht}^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.24)$$

avec :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.25)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact du germe avec le substrat (voir fig. 2.9).

On notera que  $f(\theta)$  vaut 1 dans le cas où  $\theta$  est égal à  $\pi$  (absence totale de mouillage entre les deux solides, ce qui ramène au cas de la germination homogène), et décroît de façon monotone avec l'angle de mouillage. En revanche, le rayon critique  $r^*$  du germe stable et inchangé.

Au cours de la solidification, on définit un taux de germination hétérogène,  $I$  qui suit une loi de type Arrhenius [47] :

$$I = \nu_0(N_0 - N) \exp - \frac{\Delta G_{ht}^*}{k_B T} \quad (2.26)$$

où  $\nu_0$  est une fréquence liée à l'adsorption des atomes sur le germe (de l'ordre de  $10^{20}$   $[s^{-1}]$  pour les métaux [47]),  $N_0$  est le nombre total de sites de germination hétérogène par unité de volume et  $N$  le nombre de sites activés et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Dans son approche de la germination hétérogène, Hunt [48] a admis que pour de faibles surfusions :  $\Delta G_{ht}^*/k_B T \propto a/(\Delta T)^2$ ; où  $\Delta T$  est la surfusion imposée au système et  $a$  une constante qui va dépendre du système considéré et qui peut s'estimer comme :

$a = -(\Delta T_{ht})^2 \ln(N_0 \times 10^{20})$  où  $\Delta T_{ht}$  est la surfusion pour une nucléation hétérogène. Le taux de germination dépend donc des conditions de refroidissement (nombre de sites déjà activés, surfusion) et des propriétés du matériau (nombre de sites de germination, surfusion de germination).

En plus des conditions de germination, la structure des grains d'un matériau solidifié est affectée par la croissance des cristaux, la plupart du temps sous forme dendritique comme présenté dans le paragraphe suivant.

### Croissance rugueuse (non facettée) et facettée

Une fois que le germe s'est formé, d'autres atomes vont s'ajouter au cristal pour que la croissance puisse continuer. Ce développement va être limité par plusieurs facteurs :

- la cinétique d'attachement des atomes à l'interface,
- la capillarité,
- la diffusion de masse et de chaleur, ainsi que d'autres paramètres macroscopiques (convection).

L'importance relative de chacun de ces facteurs dépend de la substance en question et des conditions de solidification. Pendant la croissance, l'interface prend une structure spécifique à l'échelle atomique. Les métaux présentent une interface solide-liquide rugueuse à l'échelle atomique où les atomes peuvent facilement s'attacher (fig. 2.10-a). Cela correspond à une énergie  $\gamma_{sl}$  relativement isotrope, comme vu précédemment, ou encore à :

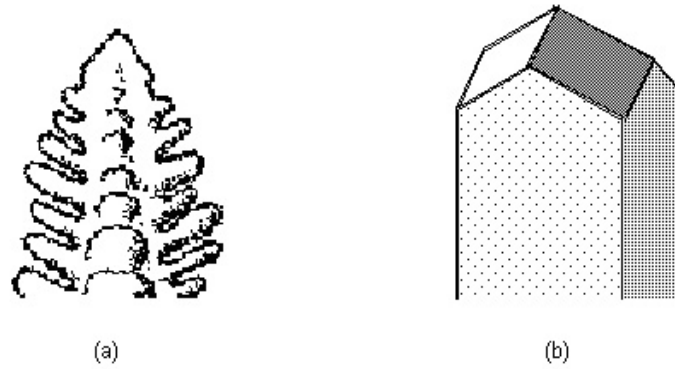
$$\alpha = \frac{\Delta S_f^m}{R} < 2 \quad (2.27)$$

Où :

- $\alpha$  : entropie de fusion adimensionnelle [-],
- $\Delta S_f^m$  : entropie de fusion molaire [J/mol.K],
- $R$  : constante des gaz parfaits [J/mol.K].

Pour les cristaux facettés,  $\gamma_{sl}$  est très anisotrope et les interfaces des plans cristallographiques définis par la forme d'équilibre sont lisses (fig. 2.10-b). Ces matériaux correspondent ainsi à :

$$\alpha = \frac{\Delta S_f^m}{R} > 2 \quad (2.28)$$



**FIG. 2.10:** (a) : Croissance non-facettée (b) : Croissance facettée [7].

Nous ne traiterons ici que la croissance contrainte dans un gradient thermique  $G > 0$  et la phase de croissance pour des systèmes non-facettés.

## 2.7 Croissance dendritique

Les dendrites constituent la morphologie de croissance la plus fréquemment rencontrée dans les microstructures de solidification. Ces vingt dernières années des progrès importants ont été réalisés pour la description quantitative de leur croissance [49–51]. Le phénomène est en effet plus difficile à modéliser que la croissance eutectique, à cause de la complexité de la morphologie et de la présence d'un interface non-isotherme.

### 2.7.1 Front plan et stabilité

Pour  $G > 0$  le front de solidification n'a été considéré jusqu'à présent que comme une surface macroscopique particulière du système solide/liquide, coïncidant avec l'isotherme. Cette surface peut cependant adopter une morphologie différente à l'échelle de 10 ou 100  $\mu\text{m}$ , en fonction des sollicitations auxquelles elle est soumise au cours de la solidification. Fluctuations locales de température, courant de convection dans le liquide sont autant de perturbations qui peuvent momentanément rendre l'interface non plane. Suivant les conditions imposées au système, en particulier la vitesse de solidification et le gradient thermique, les modifications morphologiques de l'interface pourront s'atténuer ou, au contraire, s'amplifier naturellement. La structure du solide est alors affectée par la morphologie du front. Ainsi se forment les structures cellulaires ou dendritiques. L'évolution de la morphologie de l'interface, avec les conditions imposées au cours de la solidification, soulève deux questions :

- Quel est le seuil de stabilité de l'interface plane ?
- Quelle est la taille des instabilités qui se développent une fois le seuil franchi ?

Si les gradients de température et de concentration en soluté sont des facteurs déstabilisants, l'énergie interfaciale vis-à-vis de perturbations morphologiques est stabilisant, puisque

celle-ci va s'opposer à la création d'une surface spécifique du front plus grande. Les effets respectifs des champs thermiques et solutaux ont été, pour la première fois, identifiés par Rutter et Chalmers [52] qui développèrent la notion de surfusion de constitution. Bien que ces champs soient sensibles aux effets convectifs et à leurs instabilités, les théories de la stabilité morphologique n'ont considéré pendant longtemps que des flux de chaleur et de matière purement diffusifs.

Pour comprendre l'analyse faite sur la stabilité morphologique du front de solidification, il faut introduire brièvement la notion de surfusion constitutionnelle. Ainsi en 1953, Rutter et Chalmers [52] observent que les cellules disparaissent quand ils augmentent le rapport gradient thermique sur vitesse de croissance  $G/V$ .

Pour interpréter l'influence de  $G/V$  sur la stabilité du front lisse, ils font le raisonnement thermodynamique suivant (fig.2.11) : l'interface en mouvement rejette devant lui du soluté (si  $k_0 < 1$ ), de telle sorte que la température d'équilibre solide-liquide locale en un point du liquide peut devenir supérieure à la température réelle du liquide en ce même point. C'est le cas de la zone grisée foncée de la figure 2.11. Rutter et Chalmers [52] postulent que, dans ce cas précis, une protubérance du front de solidification aura tendance à croître spontanément.

La même année, Tiller, Jackson, Rutter et Chalmers [53] quantifient cette idée. Dans le cas d'un transfert de soluté par diffusion pure dans le liquide, on aboutit à la condition d'instabilité du plan stationnaire bien connue :

$$G < mG_c \quad (2.29)$$

où

$$G_c = -\frac{C_0}{k}(1-k)\frac{V}{D_\ell} \quad (2.30)$$

et

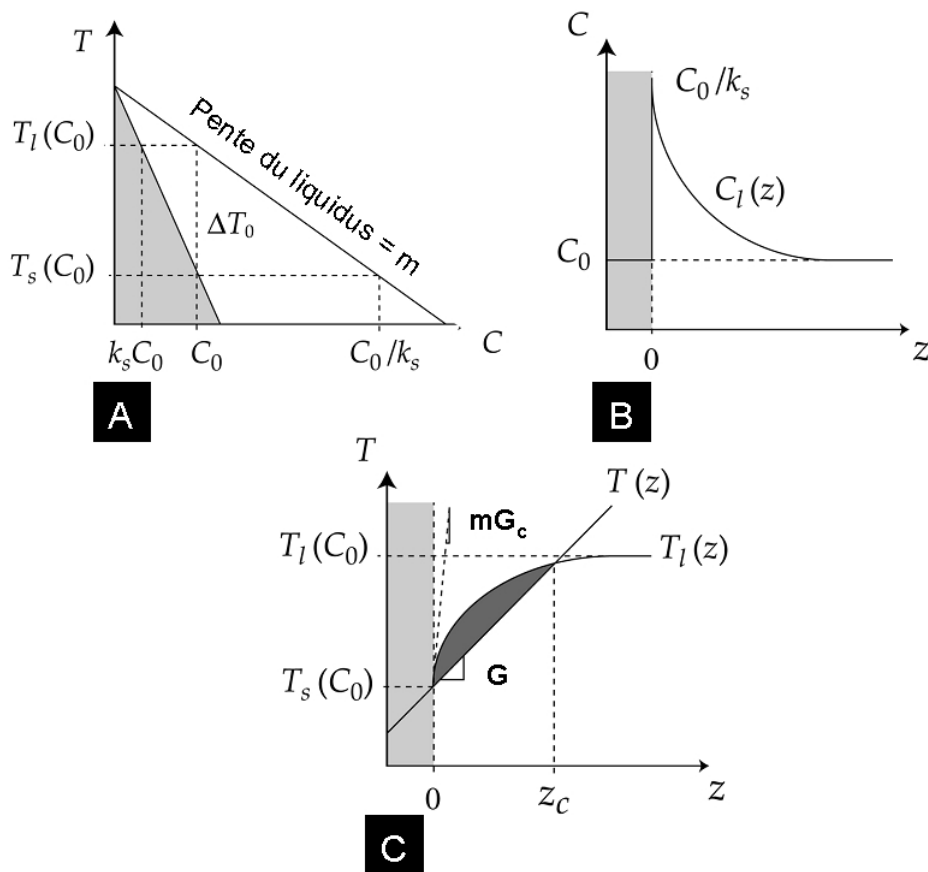
$$\frac{G}{V} < -\frac{mC_0}{D_\ell} \frac{(1-k)}{k} \quad (2.31)$$

soit encore

$$\frac{G}{V} < \frac{\Delta T_0}{D_\ell} \quad (2.32)$$

où  $\Delta T_0$  est l'intervalle de solidification et  $D_\ell$  est le coefficient de diffusion dans le liquide (de l'ordre de  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ),  $m$  est la pente du liquidus.

Dans le cas où cette condition est satisfaite, le front plan se déstabilise en cellules puis en dendrites, objet de la section suivante.



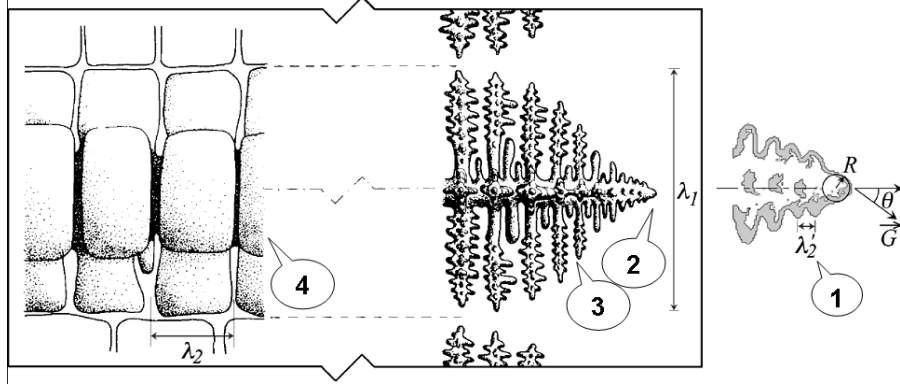
**FIG. 2.11:** (A) Diagramme de phase linéaire simplifié pour un coefficient de partage  $k_0 < 1$ . Pour un alliage binaire  $C_0$ , les températures du solidus et liquidus sont représentées (les zones grisées claires représentent la phase solide) , (B) Profil de concentration  $C_\ell(z)$  dans la phase liquide en avant du front plan croissant à l'état stationnaire. (C) Conversion du profil de concentration  $C_\ell(z)$  en un profil équivalent de température d'équilibre du liquidus. Sur cette illustration, le gradient thermique imposé  $G$  est plus petit que le gradient de température du liquidus équivalent  $mG_c$ , créant ainsi une zone de surfusion constitutionnelle de  $z=0$  à  $z=z_c$  (zone grisée en foncé).

## 2.7.2 Dendrites colonnaires

La figure 2.12 montre les différents stades de la formation d'une dendrite dont les directions suivent  $\langle 100 \rangle$ . On distingue :

- une petite région initiale, la pointe, a la forme d'un parabolôide de révolution,
- très vite cette pointe devient instable et une perturbation d'espacement initial,  $\lambda'_2$ , se développe latéralement,
- les perturbations deviennent des branches secondaires,
- les branches secondaires deviennent à leur tour instables, formant éventuellement des branches tertiaires,
- les branches secondaires (et tertiaires) évoluent sous l'effet de l'énergie de surface (ma-





**FIG. 2.12:** Stades de formation d'une dendrite dans la zone colonnaire : 1) pointe parabolique ; 2) développement des instabilités latérales ; 3) croissance compétitive des branches secondaires et tertiaires ; 4) maturation des branches, schéma définissant également les principales caractéristiques microstructurales d'une dendrite colonnaire : espacement primaire,  $\lambda_1$ , espacements secondaires final  $\lambda_2$ , rayon à la pointe,  $R$ , et orientation des troncs primaires par rapport au gradient thermique,  $\theta$  [7]).

turation faisant évoluer l'espacement secondaire vers une valeur finale,  $\lambda_2$ ).

Le rejet de soluté d'une pointe parabolique croissant à une vitesse  $V$  est un problème résolu déjà en 1936 par Ivantsov [54]. On peut montrer que l'on a :

$$\Omega = Iv(Pe) \quad (2.33)$$

où  $\Omega$  est la sursaturation donnée par :

$$\Omega = \frac{C_\ell^* - C_0}{C_\ell^*(1 - k)} \quad (2.34)$$

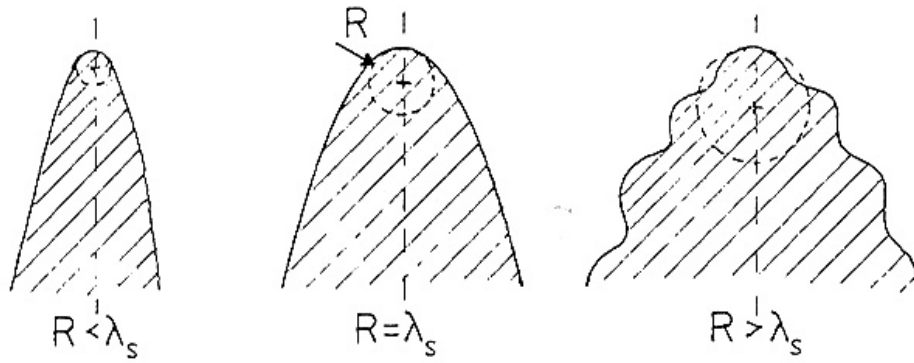
avec  $C_0$ , la composition nominale de l'alliage et  $C_\ell^*$  la composition du liquide à la pointe.  $Pe$  est le nombre de Péclet donné par :

$$Pe = \frac{RV}{D_\ell} \quad (2.35)$$

où  $R$  est le rayon de la pointe.  $Iv(Pe)$  est la fonction d'Ivantsov donnée par  $Iv(Pe) = Pe \exp(Pe) E_1(Pe)$  où  $E_1(Pe)$  est la fonction exponentielle intégrale. Ainsi à sursaturation (ou surfusion) fixée, la dendrite peut croître avec un gros rayon et une vitesse faible, ou un petit rayon et une grande vitesse. A vitesse fixée, le rayon augmente directement avec la sursaturation, mais sans qu'un critère de croissance soit fixé.

### 2.7.2.1 Critère de croissance

Pendant des décennies, le critère de croissance utilisé a été celui proposé par Zener, à savoir que la croissance a lieu avec un rayon de la pointe correspondant à l'extremum de la



**FIG. 2.13:** Le rayon de la pointe à la limite de stabilité morphologique,  $R = \lambda_s$  [7].

courbure donnée par la relation 2.33 ajoutée de la surfusion de courbure (éq. 2.10). Aucune des corrections apportées aux solutions de transport (par exemple Trivedi [55]) n'a permis de trouver un accord entre expérience et théorie [56]. En 1977, Langer et Müller-Krumbhaar proposaient un nouveau critère appelé "critère de stabilité marginale" [49]. Ce critère a donné un excellent accord entre les résultats expérimentaux et théoriques [57–59] et a déclenché le développement de nouvelles théories de croissance de la pointe de la dendrite [60–65].

La figure 2.13 montre schématiquement la morphologie d'une pointe de dendrite en croissance stationnaire avec différents rayons. La croissance, autour de la stabilité marginale, correspond à un rayon de la sphère inscrite à la pointe qui est juste encore stable. Huang et Glicksman [57] ont montré que ce rayon est très proche de la condition :

$$R = \lambda_s \quad (2.36)$$

où  $\lambda_s$  est la longueur d'onde maximale d'une perturbation d'un front plan qui croît dans les mêmes conditions que la pointe.

Cette valeur est donnée par l'analyse de perturbation de Mullins et Sekerka [66,67]. Cette analyse est basée sur une perturbation de l'interface :

$$x^* = x_0 + \varepsilon \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (2.37)$$

où  $\varepsilon$  est l'amplitude de perturbation,  $\lambda$  sa longueur d'onde,  $y$  est parallèle à l'interface et  $x_0$  est la position du front plan stable.

Ces auteurs en déduisent la vitesse d'évolution  $\dot{\varepsilon}$  de la perturbation :

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon}(w) = \frac{V}{mG_c} * \frac{-w^2\Gamma \left[ w^* - \left( \frac{(1-k)V}{D_\ell} \right) - \bar{G} \left( w^* - \frac{(1-k)V}{D_\ell} \right) + mG_c \left( w^* - \frac{V}{D_\ell} \right) \right]}{1 + \left( \frac{\bar{G}'}{wmG_c} \right) \left[ w^* - \frac{V}{D_\ell}(1-k) \right]} \quad (2.38)$$

avec :

$$w = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.39)$$

$$w^* = \frac{V}{2D_\ell} + \sqrt{\left[\left(\frac{V}{2D_\ell}\right)^2 + w^2\right]} \quad (2.40)$$

$$\bar{G} = \frac{k_s G_s + k_\ell G_\ell}{k_s + k_\ell} \quad (2.41)$$

et

$$\bar{G}' = \frac{k_s G_s - k_\ell G_\ell}{k_s + k_\ell} \quad (2.42)$$

où  $k_s$  et  $k_\ell$  sont les conductivités thermiques du solide et du liquide,  $G_s$  et  $G_\ell$  les gradients thermiques de température dans le solide et le liquide. La fonction entre crochets est représentée dans la Fig 2.14. Si  $\frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon} > 0$ , la perturbation s'amplifie, si  $\frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon} < 0$  elle s'atténue dans le temps. On constate que des perturbations avec des faibles  $\lambda$  disparaissent à cause de la stabilisation de l'énergie interfaciale (le terme  $w^2\Gamma$  dans l'équation (2.38) devient prépondérante et rend  $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$  négatif). Si  $\lambda$  est grand  $\dot{\varepsilon}$  devient à nouveau négatif à cause des trop grandes distances de diffusion entre les perturbations. Entre les deux limites définies par  $\dot{\varepsilon} = 0$ , il y a une région de longueurs d'onde des perturbations qui peuvent se développer rapidement. La limite de stabilité du côté capillarité donne la valeur recherchée,  $\lambda_s$ , ( $\dot{\varepsilon} = 0$ ) lorsque la parenthèse de l'équation (2.38) est nulle. On obtient par réarrangement :

$$w^2\Gamma = mG_c\varepsilon_c - \bar{G} \quad (2.43)$$

avec

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{2k}{[1 + [\frac{4\pi D_\ell}{\lambda_s V}]^2]^{1/2} - 1 + 2k} \quad (2.44)$$

ou en introduisant le nombre de Péclet (éq. 2.35) :

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{2k}{[1 + [\frac{2\pi}{P_e}]^2]^{1/2} - 1 + 2k} \quad (2.45)$$

Pour de faibles valeurs de  $P_e$  ( $P_e \ll 1$ ),  $\varepsilon_c \rightarrow 1$  et l'équation (2.43) prend la forme simplifiée [62] :

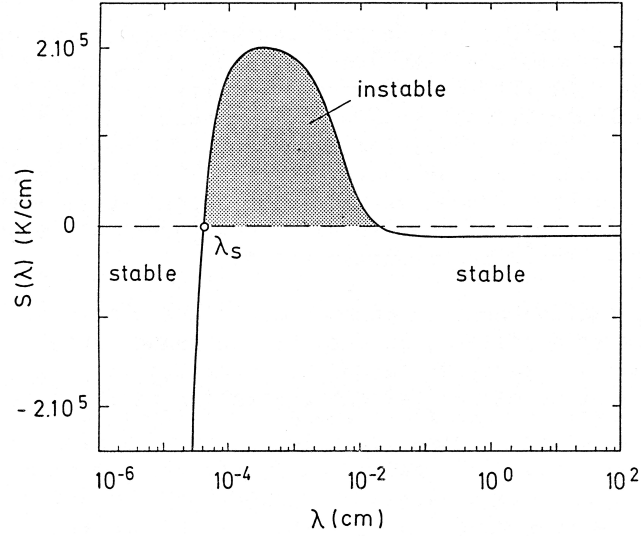
$$\lambda_s = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{mG_c - \bar{G}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

A l'aide des équations de transport et de stabilité développées, nous pouvons maintenant comprendre la croissance d'une pointe de dendrite. Les équations de stabilité marginale (2.37) et (2.46) donnent le rayon (pour  $k_\ell = k_s$  et  $G_\ell = G_s = G = \bar{G}$ ) :

$$R = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{mG_c - G} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

La combinaison de cette équation et de l'équation 2.33 aboutit à l'équation de croissance dendritique :

$$V^2 A + V B + G = 0 \quad (2.48)$$



**FIG. 2.14:** Spectre de longueur d'onde des instabilités d'un front plan (zone grisée).  $\lambda_s$  définit le point de stabilité marginale (cas d'un Al-4 pct pds Cu,  $v=0.1$  cm/s,  $G = 10^4$  K/cm) [7]

avec :

$$A = \frac{\pi^2 \Gamma}{P_e^2 D_\ell^2} \quad (2.49)$$

$$B = \frac{m C_0 (1 - k) \varepsilon_c}{D_\ell [1 - (1 - k) I v(P_e)]} \quad (2.50)$$

Cette équation peut être résolue pour un nombre de Péclet donné, ce qui donne une vitesse de croissance qui, ensuite, permet via la définition de  $P_e$  le calcul de  $R$ . On trouve alors  $C_\ell^*$  (éq. 2.33) et donc la température  $T^*$  de la pointe :

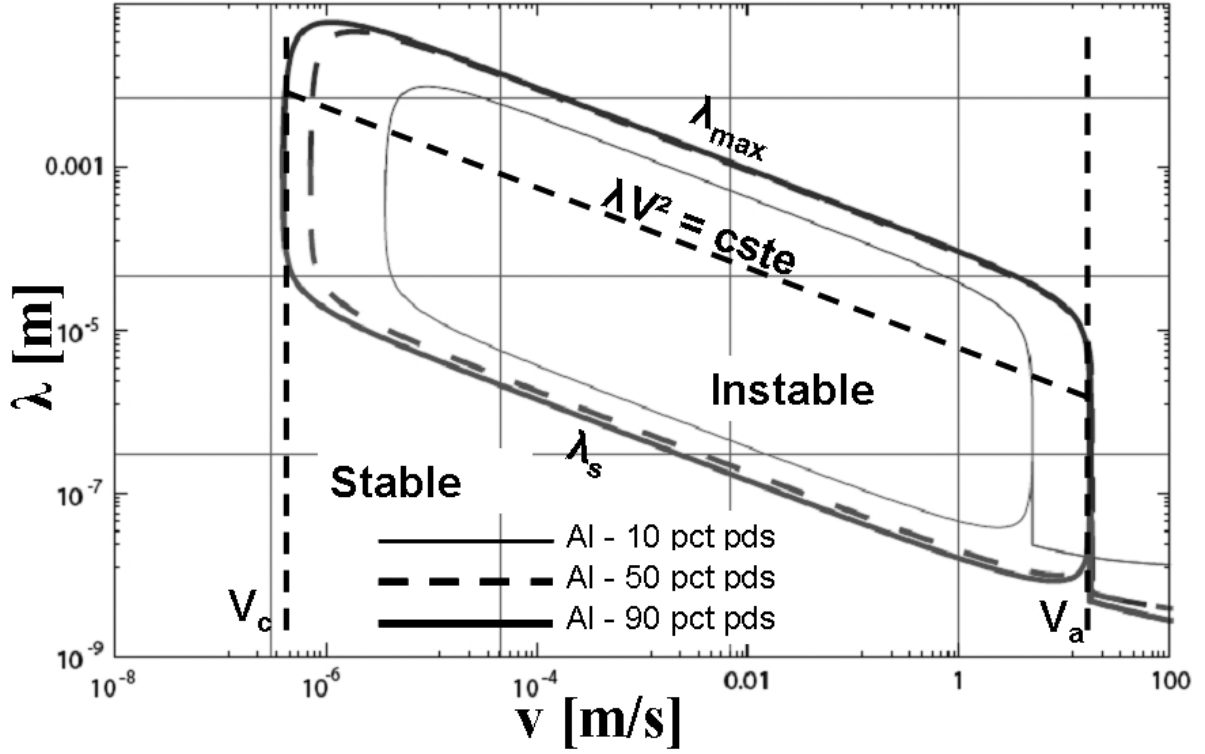
$$T^* = T_\ell + m(C_\ell^* - C_0) \quad (2.51)$$

si l'on néglige le terme de courbure, faible en l'occurrence. Comme le gradient de température a un effet négligeable pour les dendrites bien développées (ce qui n'est pas du tout le cas pour la croissance de cellules à faible vitesse), l'équation (2.48) peut être simplifiée dans la plupart des cas en admettant  $G \ll m G_c$  :

$$R^2 V = \frac{4\pi^2 D_\ell \Gamma [(1 - k) I v(P_e) - 1]}{m C_0 (1 - k) \varepsilon_c} \quad (2.52)$$

Le comportement de l'équation (2.52) est montré sur la figure 2.15 en fonction de  $V$  pour des alliages utilisés lors de ce travail de thèse, à savoir : Al-10 pct pds Zn, Al-50 pct pds Zn et Al-90 pct pds Zn.

Pour  $V < V_c$ , le front plan est stable et les valeurs critiques  $V_c$  pour les 3 alliages étudiés sur la figure 2.15 sont données dans le tableau 2.2. On remarque qu'elles se situent autour de  $1 \mu\text{m/s}$ .



**FIG. 2.15:** Graphique représentant la longueur d'onde critique  $\lambda_s$  en fonction de la vitesse de solidification, pour 3 alliages Al-Zn (Al-10 pct pds Zn, Al-50 pct pds Zn et Al-90 pct pds Zn). La vitesse critique  $V_c$  est la limite du front plan stable et  $V_a$  correspond à la vitesse de stabilité absolue. Les paramètres utilisés sont :  $\Gamma_{sl} = 10^{-7} \text{K m}$  et  $D_\ell = 3 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  enfin selon chaque alliage considéré :  $k_{Al-10pctpdsZn} = 0.427$ ,  $k_{Al-50pctpdsZn} = 0.476$ ,  $k_{Al-90pctpdsZn} = 0.787$  et  $G_{Al-10pctpdsZn} = 110 \text{ [K/cm]}$ ,  $G_{Al-50pctpdsZn} = 90 \text{ [K/cm]}$ ,  $G_{Al-90pctpdsZn} = 80 \text{ [K/cm]}$  et  $m_{Al-10pctpdsZn} = m_{Al-50pctpdsZn} = -190.5 \text{ [K/pct pds Zn]}$ ,  $m_{Al-90pctpdsZn} = -690 \text{ [K/pct pds Zn]}$ .

Composition de l'alliage	Vitesse critique $V_c$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	Vitesse absolue $V_a$ [m/s]
Al-10 pct pds Zn	2	3
Al-50 pct pds Zn	0.7	16
Al-90 pct pds Zn	0.5	16

**TAB. 2.2:** Valeurs de la vitesse critique  $V_c$  à partir de laquelle le front de croissance n'est plus plan, c'est-à-dire déstabilisé et  $V_a$  vitesse absolue à partir de laquelle le front reste stable.

Au-delà de la limite de stabilité, des cellules se forment. Leur rayon de pointe diminue rapidement avec  $V$  selon la branche inférieure,  $\lambda_s(V)$ . Ensuite, il existe une large gamme de vitesses de croissance dendritique avant que des cellules n'apparaissent à nouveau. Finalement, au-delà de la limite de stabilité absolue,  $V_a$ , le front plan devient stable à cause de la

prédominance de la capillarité. A  $V > V_a$ , des structures homogènes sans microségrégation se forment, ce qui peut conduire à des propriétés intéressantes des surfaces traitées par laser, par exemple.

La vitesse de stabilité absolue ( $P_e \gg 1$ ) peut être obtenue par l'équation (2.52) en substituant les approximations pour des nombres de Péclet élevés  $Iv(P_e) \rightarrow 1$  et  $\varepsilon_c \rightarrow \frac{\pi^2}{kP_e^2}$ , ce qui donne :

$$V_a = \frac{\Delta T_0 D}{\Gamma k} \quad (2.53)$$

$\Delta T_0$  représente l'intervalle entre le liquidus et le solidus. Cette équation correspond exactement à l'équation donnée par Mullins Sekerka [66]. L'on note que l'équation (2.48) permet de calculer la croissance d'une pointe de dendrite entre la limite de stabilité constitutionnelle et la limite de stabilité absolue.

### Forme de croissance stationnaire

Ces dernières dix années, des progrès significatifs ont été réalisés dans la mise en relation entre grandeurs caractéristiques des microstructures et conditions de solidification. Pour une description plus complète sur le mécanisme et la théorie de la croissance dendritique, l'article de Trivedi et Kurz [68] ainsi que le livre de Kurz et Fisher [7] offrent une approche détaillée et précise.

Le critère de stabilité marginale ne tient absolument pas compte de l'anisotropie, de  $\gamma_{sl}$ . Or, sans anisotropie, la microstructure adopte une morphologie beaucoup plus chaotique, car analogue aux cellules de Hélé-Shaw. Pour obtenir une morphologie dendritique, avec une forme de pointe et une direction de croissance stable, il faut que  $\gamma_{sl}$  (ou la cinétique d'attachement des atomes) soit anisotrope. Dans ce cas, le rayon à la pointe est modifié ( $\varepsilon_c \rightarrow 1$ ) :

$$R = \sigma^{*-1/2} \sqrt{\frac{\Gamma}{mG_c - G}} \quad (2.54)$$

où  $\sigma^*$  est appelée constante de stabilité fonction de l'anisotropie et correspond à  $1/4\pi^2$  dans le cas de la stabilité marginale.

Ce problème est traité par la théorie de la solvabilité microscopique [69–71]. Saito et al. [72], par exemple ont calculé la dépendance de  $\sigma^*$  en fonction de l'anisotropie, et Muschol et al. [29] ont comparé les constantes de stabilité à partir de mesures expérimentales de  $R$  et  $V$  avec les valeurs de  $\sigma^*$  calculées grâce à la théorie de la solvabilité appliquée aux valeurs de l'anisotropie de l'énergie interfaciale déterminée expérimentalement.

Nous ne présenterons pas cette théorie de solvabilité, très complexe, qui dépasse le cadre de ce travail. Nous nous limiterons à montrer l'influence de  $\gamma_{sl}$  et de son anisotropie au travers de résultats expérimentaux.

### Observations expérimentales de l'effet de l'énergie interfaciale solide - liquide sur la croissance dendritique :

De nouvelles morphologies de croissance ont été mises en évidence dans le cas de matériaux possédant des propriétés interfaciales faiblement anisotropes, voire isotropes [73, 74].

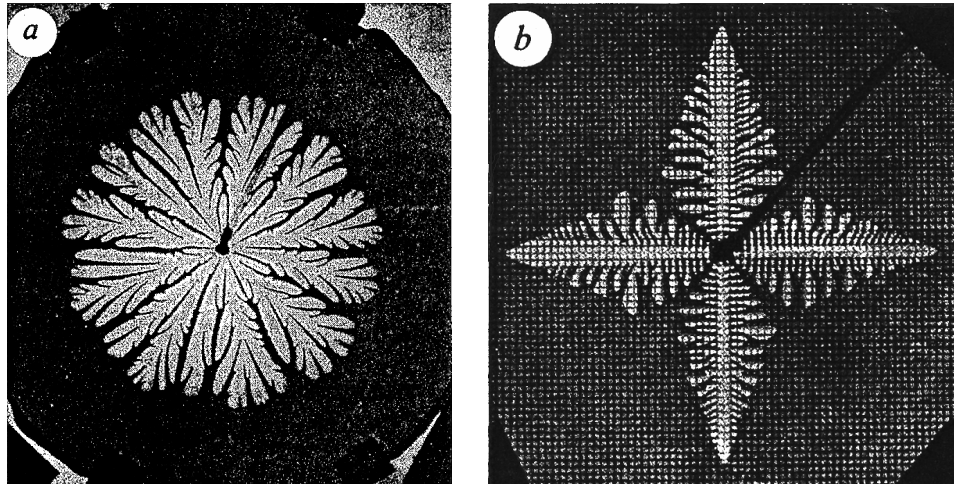
L'aspect des différentes morphologies dendritiques ont été mise en évidence par les expériences de digitation visqueuse de E. Ben-Jacob et P. Garick [75]. Leur système d'essai consiste en cellules composées de deux plaques de plexiglas parallèles et faiblement espacées, entre lesquelles est placé un liquide visqueux (glycérine) ; la plaque supérieure est circulaire et percée en son centre, afin de pouvoir introduire un autre fluide moins visqueux et immiscible avec le premier.

Deux résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 2.16. De tels résultats peuvent être étendus au cas de la solidification équiaxe à partir d'un liquide en surfusion. La structure en figure 2.16-a se compose d'un ensemble de branches qui, une fois développées, forment une enveloppe quasi circulaire, ce qui signifie que la croissance est isotrope (chaque direction de l'espace est équivalente). Une structure à branchements denses est obtenue et s'apparente à des algues appelée structure "seaweed". La croissance des branches se fait par division de la pointe en deux parties équivalentes, résultant d'une opposition entre le champ de pression qui tend à rendre l'interface irrégulière et l'énergie interfaciale qui tend au contraire à régulariser l'interface. Le dispositif est tel que, cette croissance reste isotrope puisque, quelle que soit la direction prise en compte, les propriétés physiques restent les mêmes.

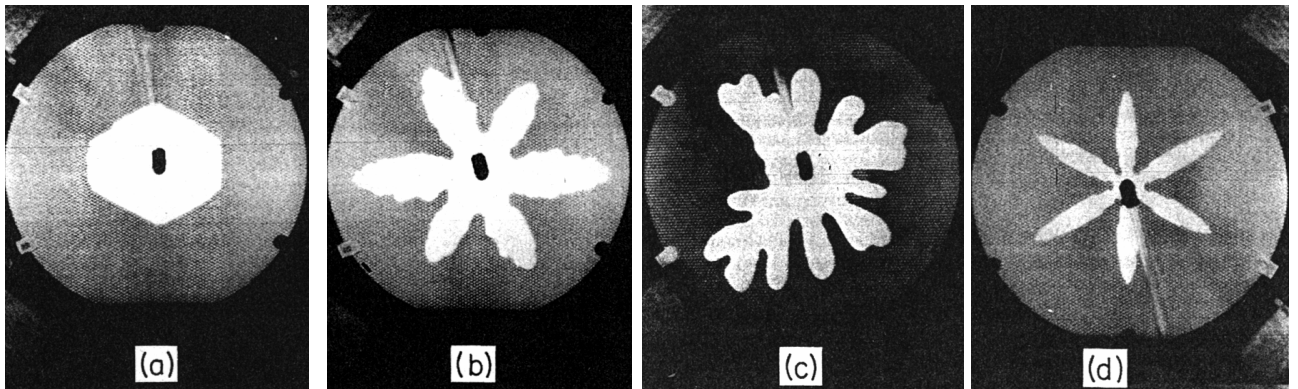
Une anisotropie est introduite en gravant la surface d'une des plaques de fines rainures régulièrement espacées, induisant des directions préférentielles de croissance (2.16-b). Ainsi, on a un effet capillaire induit par les rainures mais il ne faut pas négliger l'effet de cinétique. En effet, la vitesse d'avancement de l'interface est proportionnelle au carré de la distance entre les deux plaques. Ainsi, une compétition entre effets capillaires et cinétiques s'instaure en utilisant la même plaque gravée, par exemple ayant une symétrie d'ordre 6 (3 directions à 60 deg. les unes des autres) et en faisant varier la pression de l'air injecté, en augmentant la contribution cinétique au détriment de l'effet capillaire. Ainsi :

- fig.2.17-a : à faible pression d'air, on obtient un interface facetté,
- fig.2.17-b : on obtient des dendrites dont les axes sont situés à 30 deg. des directions gravées, la tension de surface dans ce cas joue un rôle prépondérant,
- fig.2.17-c : structure de type "seaweed" composée de branchements denses. On a alors une compensation entre les anisotropies capillaire et cinétique,
- fig.2.17-d : les dendrites se développent selon les directions gravées. Dans ce cas l'anisotropie cinétique devient prépondérante.

On peut noter que la morphologie de type "seaweed" peut tout de même apparaître pour un système anisotrope dans lequel capillarité et cinétique se compensent. Ben-Jacob et Garik [75] ont proposé que le critère de sélection pour le type de croissance qui s'effectue soit celui de la vitesse maximale. En d'autres termes, la structure finalement observée est celle qui peut



**FIG. 2.16:** Morphologies obtenues lors d’une expérience de digitation visqueuse [75] : (a) en l’absence d’anisotropie , (b) avec gravure des plaques selon les directions verticales et horizontales.



**FIG. 2.17:** Evolution de la structure formée sur des plaques dont l’une est gravée selon trois axes à 60 deg. les uns des autres, en fonction de l’augmentation de la pression de l’air injecté [75].

croître le plus rapidement.

Un changement de directions de croissance a aussi été observé dans les matériaux organiques transparents, mais liée à leurs propriétés intrinsèques et non aux conditions de bord. Dans le système  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ , Akamatsu *et al.* [73] ont décrit les étapes de solidification dirigée d’alliages à faible anisotropie confinés entre deux plaques de verre (proche d’une croissance à deux dimensions). Quand l’alliage est solidifié selon la direction  $[001]$  du système cubique, perpendiculaire à la plaque de verre, la faible anisotropie dans le plan  $(001)$  contraint les troncs dendritiques à croître le long de la direction  $[100]$  avec des bras secondaires selon  $[010]$  (figure 2.18-A).

Lorsque le cristal croît de telle manière que la croissance se fasse dans le plan  $(111)$ , l’anisotropie “disparaît” (système isotrope) et le solide croît sous forme de “seaweed” orienté



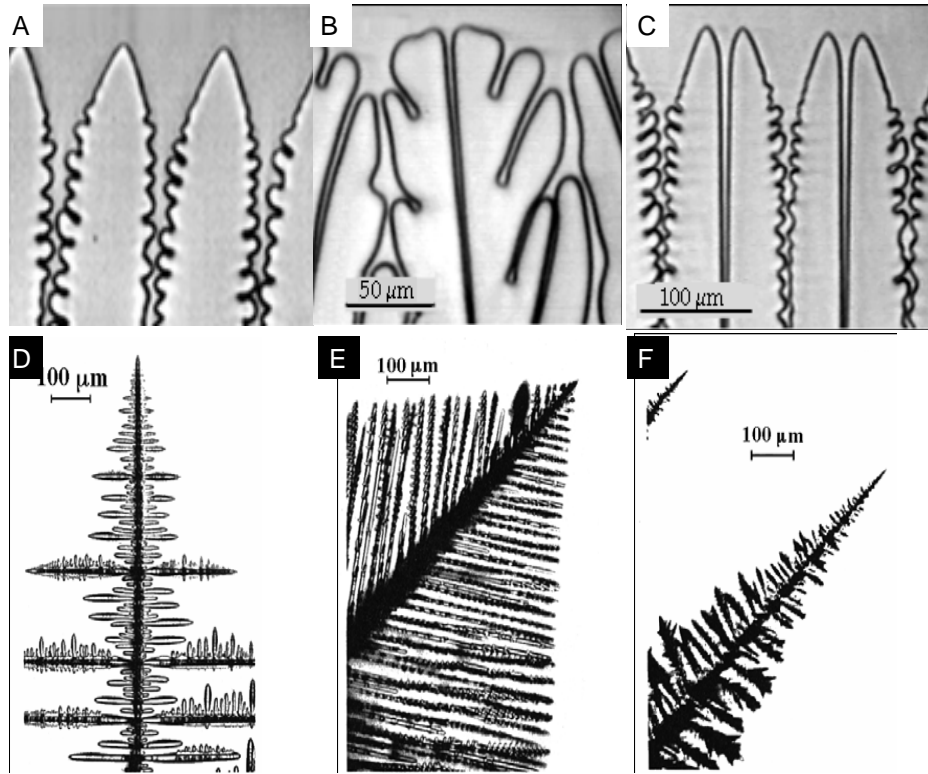
(figure 2.18-B). Enfin, lorsque la croissance se produit de nouveau dans un plan (001), mais à une vitesse plus élevée, une morphologie doublon est observée (figure 2.18-C). La morphologie est similaire à une dendrite qui croît selon la direction [100], avec des bras secondaires selon [010], mais avec un canal de liquide profond séparant la dendrite en deux.

Pour de tels systèmes, la compétition entre l'anisotropie de l'énergie interfaciale et l'anisotropie de l'attachement cinétique, explique la différence entre les figures 2.18A et 2.18-C. Ces remarques restent valables pour le système  $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  (figure 2.18D,E,F). En augmentant la supersaturation (ou la vitesse), les dendrites  $\langle 100 \rangle$  sont tout d'abord observées, puis des dendrites ayant des troncs selon  $\langle 110 \rangle$  avec des bras secondaires selon  $\langle 100 \rangle$  et finalement des troncs  $\langle 111 \rangle$ .

En effet selon le taux de sursaturation on observe :

- à faible sursaturation (fig.2.18-D) : la forme de croissance pour un tel système est une dendrite dont les troncs et bras se développent selon des directions  $\langle 100 \rangle$ . Cette morphologie est contrôlée par l'anisotropie de la tension de surface solide/liquide. Le chlorure d'ammonium a une structure cubique à faces centrées et, par conséquent, les plans qui croissent le moins vite sont les plans denses  $\{111\}$ , pour lesquels l'énergie interfaciale est maximale [76].
- lorsque la sursaturation augmente (fig.2.18-E) on obtient une morphologie mixte. Le tronc dendritique croît selon une direction  $\langle 110 \rangle$  car la cinétique entre en jeu alors que les bras secondaires, croissant plus lentement, sont toujours selon  $\langle 100 \rangle$ .
- à très forte sursaturation (fig.2.18-F) : une forme  $\langle 111 \rangle$  est observée. Chan [31] a montré expérimentalement qu'un saut de la vitesse de solidification existe. Or, si les protubérances se développaient selon l'ordre 8, la vitesse devrait augmenter progressivement et l'on n'observerait pas de discontinuité de la vitesse de solidification. Ainsi l'on peut supposer que la croissance selon la direction  $\langle 111 \rangle$  résulte de l'anisotropie de la cinétique d'attachement et non plus de celle liée à la tension de surface.

Ainsi nous remarquons qu'expérimentalement on peut obtenir des morphologies et des directions de croissance dendritiques variées. Ces variétés de formes de croissance sont principalement induites par une compétition entre anisotropies de l'énergie interfaciale et d'attachement cinétique. L'effet dû à l'anisotropie d'attachement cinétique est bien plus important dans les organiques ou les substances à liaison ionique telles que les  $\text{NH}_4\text{Cl}$  alors que dans les alliages métalliques, elle reste négligeable à faible vitesse et l'énergie interfaciale est prépondérante.



**FIG. 2.18:** Différentes morphologies dendritiques observables dans les organiques : (A,B,C) obtenues sous solidification directionnelle entre 2 plaques de verre dans un alliage de  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  : (A) à faible vitesse plan (001) ; (B) à faible vitesse plan (111) ; (C) à haute vitesse plan (001) [73]. (D,E,F) obtenues lors de la cristallisation de  $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  : (D) dendrites  $\langle 100 \rangle$  à faible supersaturation ; (E) troncs  $\langle 110 \rangle$  et bras  $\langle 100 \rangle$  à plus forte supersaturation ; (F) dendrites  $\langle 111 \rangle$  à très forte supersaturation [31].

### 2.7.3 Paramètres microstructuraux des dendrites

Dans la croissance colonnaire on observe un phénomène qui n'existe pas en croissance équiaxe isotherme : la formation des dendrites parallèles avec un espacement entre troncs,  $\lambda_1$ , relativement bien défini (Fig. 2.12). La formation d'un tel espacement est un phénomène difficile à modéliser. Deux mécanismes différents ont été proposés :

- à partir d'un front plan qui devient instable, il se forme deux longueurs d'onde. Une pour les perturbations initiales et l'autre, plus grande, sélectionnant les perturbations les plus "vaillantes" [59],
- lors de la croissance, les espacements du tronc primaire s'adaptent en fonction de l'environnement. Lorsque  $\lambda_1$  devient trop petit, un tronc est éliminé par recouvrement des champs de diffusion voisins. Lorsque  $\lambda_1$  devient trop grand, les bras secondaires se développent de plus en plus avec possibilité qu'un bras tertiaire passe devant un bras secondaire et donne ainsi naissance à un tronc.

L'espacement primaire,  $\lambda_1$ , peut être décrit par un modèle géométrique simple, afin d'en donner un ordre de grandeur. Admettons que la géométrie d'un ellipsoïde représente l'enveloppe des troncs et bras (Fig. 2.19). L'ellipsoïde possède un petit rayon  $R$  qui correspond au rayon de la pointe de la dendrite et un axe mineur,  $b$ , proportionnel à  $\lambda_1$ . Le rayon de courbure d'un ellipsoïde est :

$$R = \frac{b^2}{a} \quad (2.55)$$

avec l'axe majeur de l'ellipsoïde,  $a$ , proportionnel à l'intervalle de solidification  $\Delta T_0$  et inversement proportionnel au gradient de température  $G$ . En substituant  $b = 0.58 \lambda_1$  pour un arrangement hexagonal des troncs et le rayon  $R$  donné par l'équation (2.55) dans l'équation (2.55) l'on obtient :

$$\lambda_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{0.58} \left[ \frac{\Delta T'}{G} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{D_\ell \Gamma}{mC_0(k-1)} \right]^{\frac{1}{4}} V^{\frac{1}{2}} \quad (2.56)$$

Pour beaucoup de cas  $\Delta T' = \Delta T_0 = mC_0(k-1)/k$  ce qui donne [62] :

$$\lambda_1 = 4.3 \left[ \frac{\Delta T_0 D_\ell \Gamma}{k} \right]^{\frac{1}{4}} V^{-\frac{1}{2}} G^{-\frac{1}{2}} \quad (2.57)$$

#### Maturation des branches secondaires

Les branches secondaires initiées près de la pointe de la dendrite vont évoluer en cours de croissance : d'une part elles vont croître, puisque la fraction solide évolue continûment le long du tronc et d'autre part, les plus petites d'entre elles vont disparaître au profit des plus grosses. Ce dernier phénomène, connu sous le nom de maturation ou de mûrissement (en anglais coarsening) des branches secondaires, est lié à l'énergie de surface du solide, qui est d'autant plus élevée que sa courbure est grande.

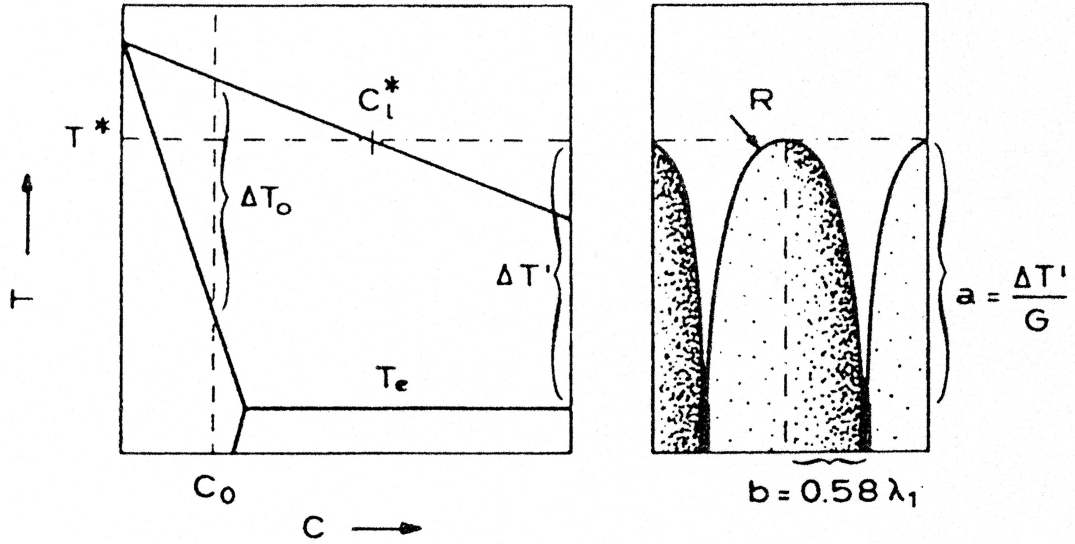


FIG. 2.19: Modèle de dendrites colonnaires pour la détermination de  $\lambda_1$  [7].

L'espacement entre les branches secondaires est proportionnel à la racine cubique du temps. D'après Kattamis et Flemings [77]  $\lambda_2$  est défini comme :

$$\lambda_2 = 5.5(Mt_f)^{\frac{1}{3}} \quad (2.58)$$

avec :

$$M = -\frac{\Gamma D_\ell \ln\left(\frac{C_\ell^m}{C_0}\right)}{m(1-k)(C_0 - C_\ell^m)} \quad (2.59)$$

où  $C_\ell^m$  est la composition du liquide pour une fraction de solide  $g_s=1$ , la plupart du temps égal à  $C_{eut}$  (concentration de l'eutectique).

La valeur de  $M$  peut facilement varier d'un ordre de grandeur suivant les modèles et les paramètres choisis. Cependant cette variation reste limitée pour  $\lambda_2$  vu que  $M$  est élevé à la puissance  $1/3$ . Dans le cas d'une solidification directionnelle, le temps local de solidification est donné par :

$$t_f = \frac{\Delta T'}{|\dot{T}|} = \frac{\Delta T'}{|Gv|} \quad (2.60)$$

Attention, il faut noter que le  $\Delta T$  de l'équation (2.56) et (2.57) définissant  $\lambda_1$  n'est pas le même que celui définissant  $t_f$  dans (2.60), en effet  $\Delta T' = T_\ell - T_{eut}$  (temps de contact avec le liquide).

### 2.7.4 Croissance eutectique

Nous ne traiterons ici que l'eutectique régulier lamellaire, qui est celui qui se forme dans le système Al-Zn. La croissance eutectique est caractérisée par la croissance simultanée de deux (ou plusieurs) phases. Cette croissance peut se faire selon différentes morphologies : lamellaire ou fibreuse, régulière ou irrégulière. La première caractéristique est liée à la fraction de phase, la deuxième à la nature des phases notamment facetée ou non.

Cette structure est conditionnée par deux phénomènes :

- diffusion du soluté entre les lamelles  $\alpha$  et  $\beta$  (pour nous Al et Zn), qui donne une surfusion solutale  $\Delta T_c$  minimum pour un espacement minimal (voir Fig. 2.20),
- la capillarité qui a l'effet inverse, *i.e.*, qui donne une surfusion de courbure  $\Delta T_r$  minimale pour  $\lambda_1$  maximal.

Historiquement Brandt [78], a écrit correctement la croissance lamellaire de la perlite, mais son analyse ne contenait que des approximations du premier ordre, rendant celle-ci fragile. Zener [79] a présenté une analyse basée sur de simples considérations physiques. Il a proposé le critère de croissance à l'extremum, puis Hillert [80], Jackson et Hunt [81] ont développé un modèle plus rigoureux qui reproduit les relations observées expérimentalement entre la surfusion,  $\Delta T$ , la vitesse de croissance,  $V$ , et l'espacement interlamellaire,  $\lambda$ , pour de faibles nombres de Péclet.

Ainsi, suivant le développement de Jackson et Hunt,  $\Delta T_c$  peut être exprimée comme :

$$\Delta T_c = K_c \lambda V \quad (2.61)$$

avec

$$K_c = \frac{m C_0 F(g)}{D_\ell} \quad (2.62)$$

où

$$m = \frac{|m_\alpha| |m_\beta|}{|m_\alpha| + |m_\beta|} \quad (2.63)$$

et

$$F(g) \approx 0.335 (g_\alpha g_\beta)^{0.65} \quad (2.64)$$

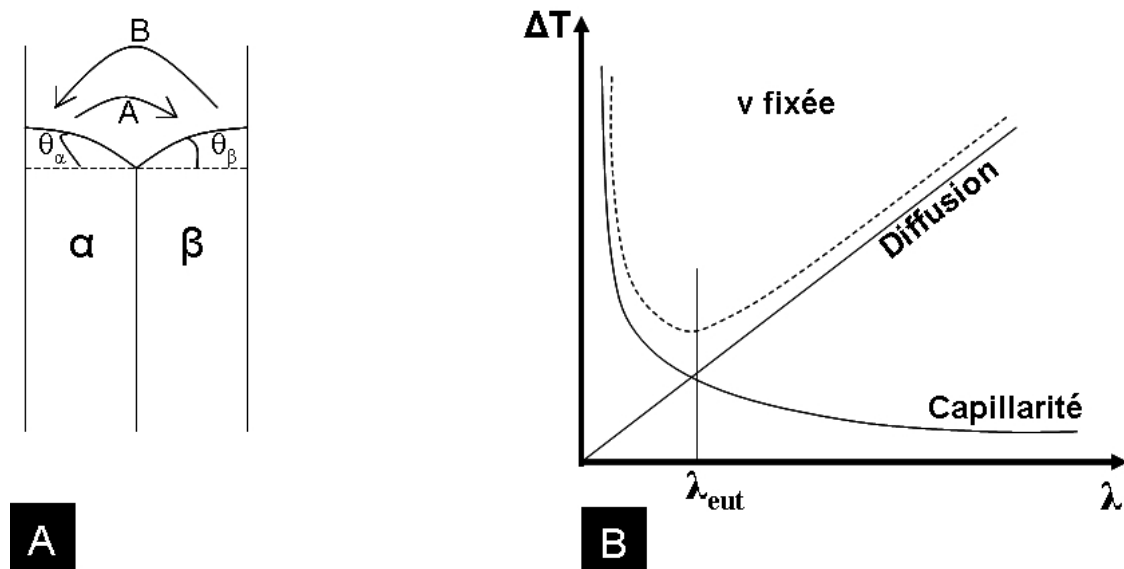
$m_i$  et  $g_i$  sont respectivement les pentes du liquidus et les fractions volumiques des deux phases. Par ailleurs la surfusion de courbure est donnée par :

$$\Delta T_r = \frac{K_r}{\lambda} \quad (2.65)$$

avec

$$K_r = 2m \left( \frac{\Gamma_\alpha \sin \theta_\alpha}{g_\alpha m_\alpha} + \frac{\Gamma_\beta \sin \theta_\beta}{g_\beta m_\beta} \right) \quad (2.66)$$

où  $\Gamma_i$  sont les coefficients de Gibbs-Thomson des deux phases et  $\theta_i$ , les angles de contact à la jonction des trois phases ( $\alpha, \beta, \ell$ ). Comme  $\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r$ , l'extremum sera donné par une dérivée nulle par rapport à  $\lambda$ .



**FIG. 2.20:** (A) Lamelles d'eutectique  $\alpha$  et  $\beta$  montrant le chemin de diffusion de B dans A et inversement [7] ; (B) Surfusion totale en fonction de l'espacement interlamellaire  $\lambda$  [82].

Ainsi nous obtenons la relation :

$$\lambda V^{1/2} = \left( \frac{K_r}{K_c} \right)^{1/2} \quad (2.67)$$

et

$$V = \frac{\Delta T^2}{4K_r K_c} \quad (2.68)$$

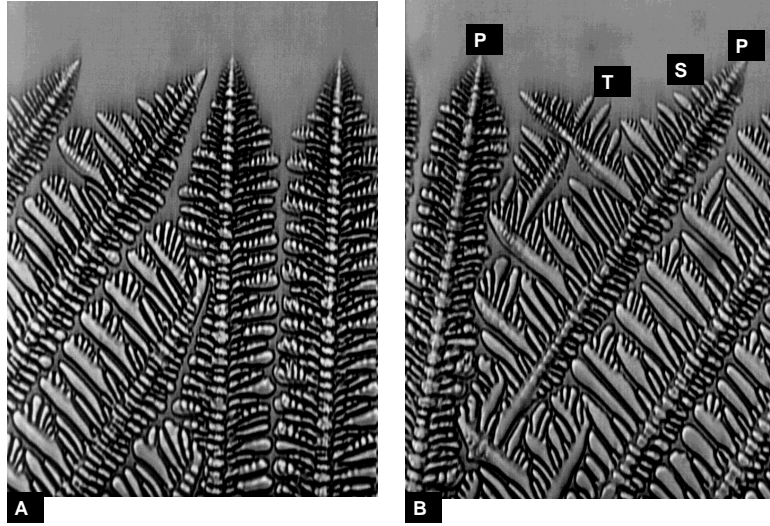
Par contre, cette analyse de Jackson et Hunt n'est plus valable aux vitesses élevées pour deux raisons principales :

- le nombre de Péclet ne peut plus être considéré comme faible,
- la concentration du liquide à l'interface peut s'éloigner fortement de la concentration eutectique.

### 2.7.5 Structures de grains

En croissance contrainte ( $G > 0$ ), les dendrites colonnaires issues de deux grains différents (donc de germes différents) vont entrer en compétition. Ce phénomène, actuellement utilisé dans la production d'aubes monocristallines pour moteurs d'avion ou turbines à gaz, est illustré pour un alliage organique dans la figure 2.21.

Un grain dendritique se compose d'un arrangement de dendrites qui sont toutes issues du même germe et forment un réseau interconnecté (tant que la maturation ne sépare pas des bras de dendrites de leur tronc d'origine). Après une courte période de croissance sphérique stable [67], le grain devient dendritique et se développe par ramification de ses branches de dendrites. La figure 2.21-(B) illustre un tel mécanisme à la frontière entre deux grains



**FIG. 2.21:** Formation de joints de grains observée *in-situ*, lors de la solidification dirigée d'un alliage de succinonitrile - 3.61% poids acétone, dans le cas d'orientations (A) convergentes et (B) divergentes des troncs primaires des dendrites. Dans une telle expérience de type Bridgman, la vitesse de croissance,  $v = 60 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$ , et le gradient thermique  $G = 1.1 \pm 0.1 \text{K} \times \text{s}^{-1}$ , sont maintenus constants. Grossissement x63 [88].

d'orientations divergentes : les troncs primaires,  $P$ , de deux grains d'orientations différentes croissent en créant une zone ouverte de liquide dans laquelle une série de branches secondaires,  $S$ , s'étendent. L'une d'entre elles donne alors naissance à des branches tertiaires,  $T$ , dont l'une deviendra à son tour primaire et sera la source de nouvelles instabilités et bras de dendrites secondaires. De telles observations sont courantes dans les matériaux arborant des structures de solidification dendritiques (*e.g.*, matériaux organiques [58, 83–85], inorganique [86], ou métaux [87]).

La figure 2.21-(A) illustre une situation où deux grains ont des directions  $\langle 100 \rangle$  convergentes au joint de grains. Dans ce cas, les dendrites du grain le plus désorienté par rapport au gradient thermique doivent croître plus rapidement avec une vitesse :

$$V_{\langle 100 \rangle} = \frac{V}{\cos \Phi} \quad (2.69)$$

où  $V$  est la vitesse de l'isotherme liquidus et  $\Phi$  l'angle entre  $G$  et  $\langle 100 \rangle$ . Les pointes de ces dendrites butent sur les bras secondaires de celles appartenant au grain bien orienté. Le joint de grains est donc bloqué à la direction  $\langle 100 \rangle$  du grain bien orienté.

Il résulte d'un tel mécanisme [89–93] :

- une diminution de la densité des grains au fur et à mesure que la croissance opère,

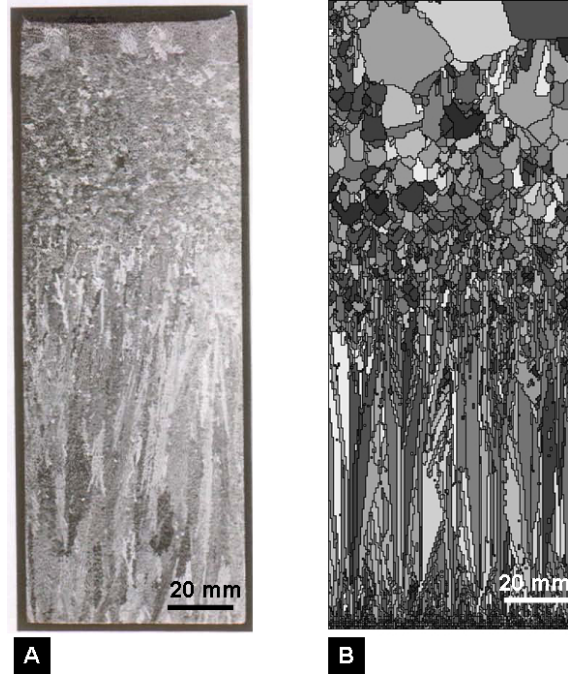
- une texturisation de la structure avec des grains survivant à ce mécanisme de compétition de croissance ayant une direction  $\langle 100 \rangle$  proche du gradient thermique.

La littérature est assez pauvre en résultats quantitatifs de ces phénomènes. Walton et Chalmers [94] proposent une première étude des évolutions corrélées de la taille des grains et de leurs orientations par rapport à la direction du gradient thermique, en se basant sur des mesures de diffraction de rayons X. Ils observent également des échantillons composés de bicristaux solidifiés de manière unidirectionnelle puis trempés afin d’analyser les mécanismes de sélection aux frontières des grains. Esaka *et al.* [58] réalisent le même type d’observation dans une séquence filmée de solidification *in-situ* d’un alliage de succinonitrile-acétone. Higginbotham *et al.* [95] examinent l’efficacité de la géométrie de moules conçus à des fins de sélection d’un monograin dendritique. Ils établissent une distribution de l’orientation du grain subsistant en sortie du sélecteur.

Ch. A. Gandin [96] *et al.* ont proposé une nouvelle approche de la modélisation de la formation de structures de solidification dendritiques. Cette approche est basée sur la description individuelle des enveloppes d’une population de grains, par une technique d’automate cellulaire : le domaine se solidifiant est divisé en un réseau de cellules caractérisées par une variable d’état. Des règles de transition décrivent alors l’évolution de ces variables au cours du temps, de manière à reproduire les mécanismes physiques de germination et de croissance des grains. Un modèle a été développé (méthode CAFE) permettant de reproduire les caractéristiques de structures des grains, rencontrées dans divers procédés de solidification (voir figure 2.22). En particulier, ce modèle permet de simuler les effets combinés des variations du gradient thermique et de la vitesse de solidification et présente surtout l’avantage d’intégrer plusieurs des mécanismes physiques, prévalant lors de la formation de structures de grains dendritiques. Notamment, la cinétique de croissance et les directions préférentielles des pointes de dendrites sont prises en compte.

Les mêmes auteurs ont été les premiers à utiliser la technique d’EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) pour caractériser la taille et la texture des grains, mais aussi pour corroborer leurs mesures avec les simulations CAFE.





**FIG. 2.22:** (A) Coupe métallographique d'une section longitudinale d'un lingot cylindrique d'aluminium - 7% poids silicium coulé à l'aide du procédé de solidification unidirectionnelle, (B) Structure de grains calculée avec le modèle CAFE. [96].

## 2.8 Microségrégation

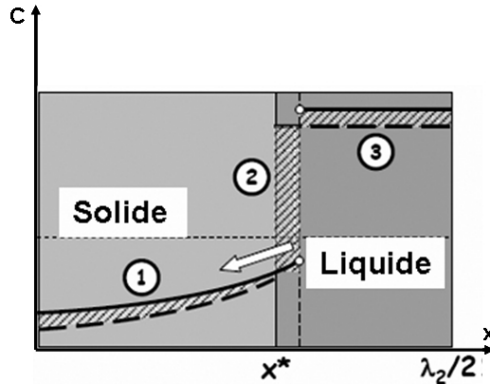
Pour pouvoir calculer le paramètre microstructural  $\lambda_1$  défini dans la section 2.7.3 par l'équation 2.56, il faut connaître l'intervalle de solidification  $\Delta T_0$  entre la température du liquidus et la température à la fin de la solidification. Cette température peut être donnée par le diagramme de phase, selon la règle des leviers. Mais cette règle n'est valable que pour une situation d'équilibre, ce qui sous-entend un refroidissement infiniment lent ! Or, lors de nos essais, la vitesse de solidification est assez élevée (de  $67\mu\text{m/s}$  à plus de  $3\text{ mm/s}$  selon la méthode).

Deux méthodes ont été alors proposées afin de calculer la concentration du liquide ( $C_\ell$ ) en fin de solidification : le modèle de Scheil-Gulliver et celui de Brody-Flemings. En obtenant la valeur de  $C_\ell$  la température de fin de solidification pourra être directement obtenue à partir du diagramme de phase.

### Modèle de Scheil-Gulliver :

Ce modèle se base sur l'hypothèse que la diffusion dans le solide est nulle ( $D_s = 0$ ) et que la diffusion dans le liquide est infiniment rapide ( $D_\ell = \infty$ ), mélange complet de soluté. Le point de départ est l'équation de conservation du soluté à l'échelle d'un demi-bras de dendrite ( $\frac{\lambda_2}{2}$ ), qui devient alors :

$$\int_0^{x^*(t)} C_s(x) dx + C_\ell \left( \frac{\lambda_2}{2} - x^*(t) \right) = C_0 \frac{\lambda_2}{2} \quad (2.70)$$



**FIG. 2.23:** Schéma représentatif de profil de concentration à l'interface solide-liquide [82].

où  $x^*(t)$  est la position de l'interface et  $C_0$  est la composition nominale.

Il est possible de dériver cette équation par rapport au temps.

$$C_s(x^*) \frac{dx^*}{dt} + \frac{dC_\ell}{dt} \left( \frac{\lambda_2}{2} - x^* \right) - C_\ell \frac{dx^*}{dt} = 0 \quad (2.71)$$

On peut regrouper certains termes.

$$\frac{dx^*}{dt} (k - 1) C_\ell + \frac{dC_\ell}{dt} \left( \frac{\lambda_2}{2} - x^* \right) = 0 \quad (2.72)$$

En intégrant cette équation, dans le cas où le coefficient de partage  $k$  est constant, on finit par trouver une relation reliant la fraction de solide avec la concentration du liquide :

$$2 \frac{x^*}{\lambda_2} = f_s = 1 - \left( \frac{C_\ell}{C_0} \right)^{\frac{1}{1-k}} \quad (2.73)$$

Pour un diagramme de phase non-linéaire tel que celui Al-Zn, il faut utiliser la forme incrémentale de l'équation de diffusion (2.72) puisque  $k$  varie. Cependant, avec le modèle de Scheil-Gulliver, la fin de la solidification a toujours lieu pour  $C_\ell \rightarrow \infty$ , donc elle est toujours interrompue à l'eutectique. Pour éviter ce problème, il faut avoir recours à un modèle avec rétrodiffusion.

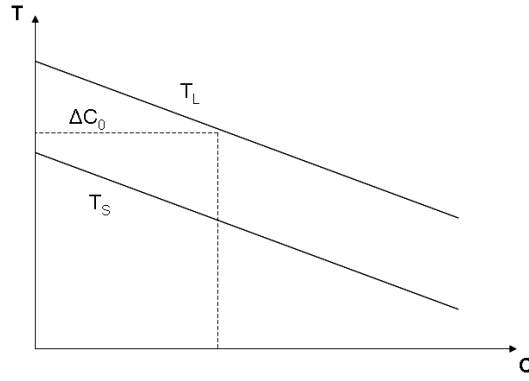
### Modèle de microségrégation de type Brody-Flemings :

Le modèle de Brody-Flemings prend en compte la rétrodiffusion. C'est-à-dire que la diffusion a également lieu dans le solide ou, en d'autres termes, que la concentration du solide varie avec le temps.

En repartant de l'équation (2.70) mais avec  $C_s(x, t)$ , il est assez aisé de montrer que la dérivée temporelle donne dans ce cas une relation :

$$\frac{dx^*}{dt} (C_\ell - C_s^*) + \frac{dC_\ell}{dt} \left( \frac{\lambda}{2} - x^* \right) + D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|_* = 0 \quad (2.74)$$

où les termes :



**FIG. 2.24:** Schéma représentatif d'un diagramme type cigare.

- $\frac{dx^*}{dt}(C_\ell - C_s^*)$  correspond au rejet de soluté (surface 2 dans la figure 2.23),
- $\frac{dC_\ell}{dt}(\frac{\lambda}{2} - x^*)$  correspond à la variation de soluté dans le liquide (surface 3),
- $D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|^*$  correspond à la diffusion du soluté à l'interface (surface 1).

Avec les hypothèses :

$$\frac{2x^*}{\lambda} = \sqrt{\frac{t}{t_f}} \quad (2.75)$$

et

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|^* \approx \frac{C_s^{*t} - C_s^{*(t-\Delta t)}}{\Delta x^*} = \frac{dC_s^*}{v dt} = k \frac{dC_\ell^*}{v dt} \quad (2.76)$$

le dernier terme peut s'écrire :

$$D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|^* = 8 \frac{D_s t_f}{\lambda^2} x^* \frac{dC_s^*}{dt} = 2F_{os} x^* \frac{dC_s^*}{dt} \quad (2.77)$$

où  $F_{os}$  est le nombre de Fourier associé à un demi-bras de dendrite qui est donné par :

$$F_{os} = \frac{4D_s t_f}{\lambda_2^2} \quad (2.78)$$

En remplaçant cette équation dans l'équation 2.74, on obtient après division par  $\lambda_2/2$  :

$$\frac{df_s}{dt}(C_\ell^* - C_s^*) + \frac{dC_\ell}{dt}(1 - f_s) + 2F_{os} f_s \frac{dC_s^*}{dt} = 0 \quad (2.79)$$

Pour un diagramme de phase de type cigare, tel que celui d'un alliage Al-Zn (voir figure 2.24), on a :

$$C_\ell^* - C_s^* = \Delta C_0 = cste \quad (2.80)$$

et

$$\frac{dC_s^*}{dt} = \frac{dC_\ell}{dt} \quad (2.81)$$

et donc :

$$\frac{df_s}{dt}\Delta C_0 + \frac{dC_\ell}{dt}(1 - f_s(1 - 2F_{os})) = 0 \quad (2.82)$$

La solution à l'équation 2.82 devient :

$$f_s = \frac{1}{1 - 2F_{os}} \left[ 1 - \exp \left[ \frac{C_\ell - C_0}{\Delta C_0} (1 - 2F_{os}) \right] \right] \quad (2.83)$$

Cette équation est à comparer avec la relation usuelle de Brody-Flemings pour  $k$  constant :

$$C_\ell = C_0 [1 - f_s(1 - 2F_{os}k)]^{\left[\frac{1}{1-2F_{os}k}\right]} \quad (2.84)$$

$$f_s = \frac{1}{1 - 2F_{os}k} \left[ 1 - \left[ \frac{T_m - T}{T_m - T_{liq}} \right]^{\left[\frac{1-2F_{os}k}{k-1}\right]} \right] \quad (2.85)$$

$T_m$  étant le point de fusion du métal et  $T_{liq}$  la température du liquidus. A noter que l'approximation (2.76) devient de plus en plus erronée lorsque  $D_s$  augmente. Notamment, la loi des leviers, équivalente à  $D_s = \infty$ , est retrouvée pour  $F_{os} = 0.5$  dans le modèle de Brody-Flemings et non pour  $F_{os} = \infty$ . Pour remédier à ce problème, Clyne et Kurz [97] ont proposé un coefficient de Fourier artificiel  $F'_{os}$  à partir de  $F_{os}$  selon l'expression :

$$F'_{os} = F_{os} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{F_{os}}\right) \right] - \frac{1}{2F_{os}} \exp\left(-\frac{1}{2F_{os}}\right) \quad (2.86)$$

---

# Chapitre 3

## MOYENS EXPÉRIMENTAUX MIS EN OEUVRE

---

Le but de ce chapitre est de décrire, de façon détaillée, les modes d'obtention des différents échantillons étudiés lors de ce travail de thèse, de la préparation des alliages de base, en passant par les conditions de solidification dirigée et, pour finir, les méthodes de caractérisation de ces échantillons.

### 3.1 Solidification dirigée

Les alliages d'aluminium-zinc ont été solidifiés selon deux méthodes : la solidification directionnelle (DS abréviation de l'anglais Directional Solidification) et la solidification Bridgman (BS). Ces deux méthodes permettent d'obtenir une solidification unidirectionnelle, c'est-à-dire dans un gradient thermique quasi-unidirectionnel, même s'il peut subsister une petite composante de gradient thermique transverse (par exemple due à des pertes thermiques latérales).

#### 3.1.1 Elaboration des alliages

Chaque alliage solidifié a été obtenu à partir d'aluminium pur (99.995 pct de pureté) et de zinc pur (99.995 pct de pureté), avec les compositions suivantes : Al-05 pct pds Zn, Al-10 pct pds Zn, Al-25 pct pds Zn, Al-30 pct pds Zn, Al-35 pct pds Zn, Al-45 pct pds Zn, Al-50 pct pds Zn, Al-55 pct pds Zn, Al-65 pct pds Zn, Al-75 pct pds Zn, Al-90 pct pds Zn, Al-94 pct pds Zn, Al-96 pct pds Zn, Al-98 pct pds Zn, Al-99 pct pds Zn, Al-99.8 pct pds Zn.

Pour des raisons qui seront explicitées dans la suite du mémoire, deux alliages ternaires ont été produits à savoir : Al-99.8 pct pds Zn - 0.2 pct pds Pb (pur à 99.999 pct) et Al-50 pct pds Zn - 1 ou 3 pct pds Ni (pur à 99.995 pct).

#### **Alliages pour solidification directionnelle (DS) :**

Une fois les quantités exactes de chaque élément de l'alliage pesées, les éléments sont

fondus séparément, à savoir à  $750^{\circ}\text{C}$  pour l'aluminium et  $450^{\circ}\text{C}$  pour le zinc. Une fois chaque élément pur fondu, les éléments sont mélangés et l'alliage est placé dans un four à la température du liquidus correspondant plus  $50^{\circ}\text{C}$  ( $T_{liq} + 50^{\circ}\text{C}$ ) et ce, pendant 10 à 15 min. Le tout peut ensuite être versé dans le moule dédié à l'essai DS, ce moule étant préchauffé à la même température que l'alliage (voir section 3.1.2).

### Alliages pour solidification Bridgman (BS) :

Après mélange et maintien à ( $T_{liq} + 50^{\circ}\text{C}$ ), l'alliage est coulé dans un moule constitué de quatre parties en cuivre vissées les unes aux autres et recouvertes, dans leurs parties internes, d'une couche de nitrure de bore, afin d'éviter toute contamination aux parois et de faciliter le démoulage. Une fois le métal liquide coulé, la solidification est très rapide, dû à la forte extraction de chaleur du moule en cuivre. Le moule est ensuite dévissé, afin de libérer un lingot de forme parallélépipédique de longueur 200 mm et de côté 25 mm. Ce lingot est usiné, afin d'obtenir des baguettes de longueur 200mm et de diamètre  $4.9 \pm 0.1$  mm.

### 3.1.2 Solidification unidirectionnelle (DS)

L'installation DS, présentée sur la figure 3.1-(A), a été adaptée et améliorée à partir de l'installation développée par Henry *et al.* [98].

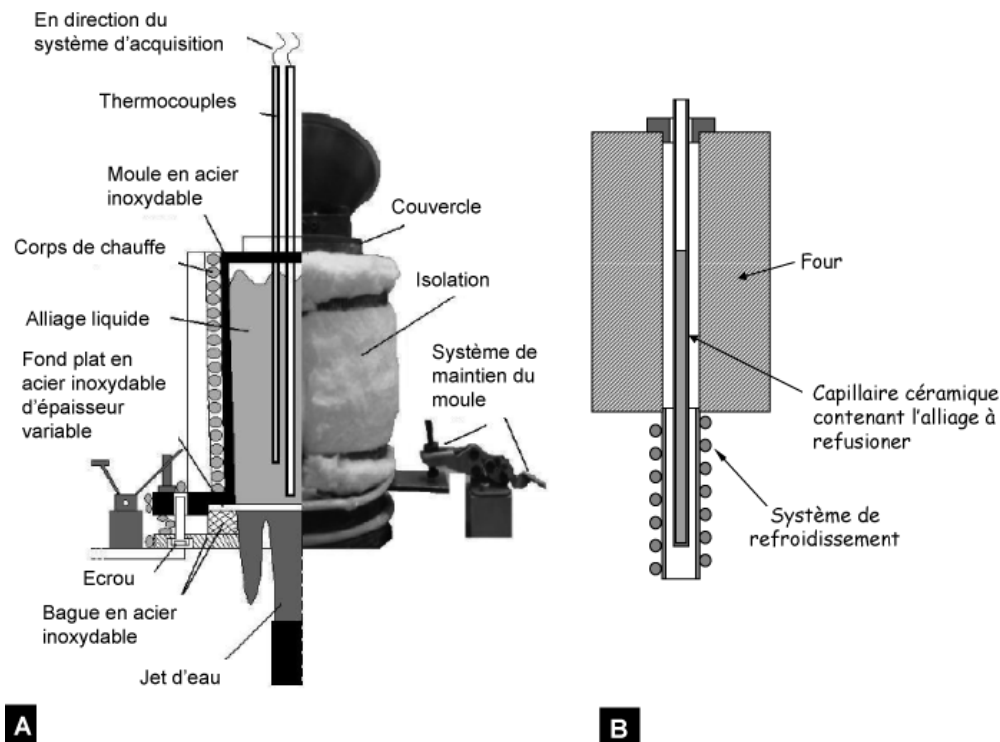


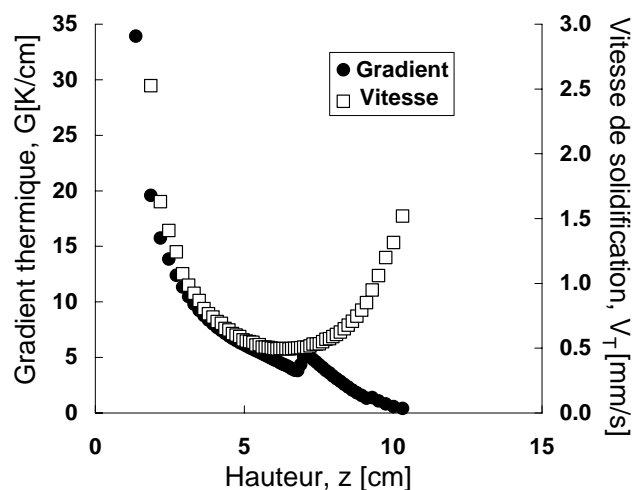
FIG. 3.1: (A) Installation de solidification unidirectionnelle adaptée de celle développée par S. Henry [98], (B) Installation de solidification Bridgman.

Cette installation est principalement composée d'un moule en acier inoxydable, sur le fond duquel un jet d'eau froide est projeté. Ce moule est constitué de quatre parties :

- Un cylindre latéral, dont les parois internes font un angle de 2 deg. par rapport à son axe vertical. Cet usinage conique a été réalisé pour permettre un démoulage relativement aisé du lingot, après solidification. D'autre part, les parois sont recouvertes d'une fine couche d'alumine, afin de réduire au maximum le transfert de chaleur et toute réaction chimique. Sur sa partie latérale extérieure, ce moule est entouré par un cordon de chauffe, permettant de préchauffer le moule à une température  $T = T_{liq} + 50^{\circ}\text{C}$ . Le tout est protégé par une couche de laine de quartz, afin d'isoler tout le système et de limiter les échanges thermiques sur les parois latérales,
- Un fond plat (recouvert d'une couche d'alumine), dont l'épaisseur peut varier entre 0.5 et 5 mm, ceci dans le but de varier les conditions de refroidissement. Cette épaisseur est de 0.8 mm dans la plupart des essais et ce fond est remplacé après chaque essai,
- Une bague, toujours en acier inoxydable, permettant de fixer le fond et la partie latérale au moyen de quatre vis, assurant ainsi l'étanchéité du dispositif. On notera que dans le cas où un fond d'épaisseur faible (inférieure ou égale à 2 mm) est utilisé, un anneau compensateur est ajouté, afin de permettre un bon serrage. Il est impératif d'interdire tout contact entre l'eau de refroidissement et l'aluminium liquide, faute de quoi des projections de métal chaud, voire une explosion, pourraient survenir,
- Un couvercle supérieur percé de trous, dans lesquels des thermocouples peuvent être insérés. Ceux-ci sont protégés par des gaines en alumine, ouvertes en leurs parties inférieures, et par une fine couche de céramique autour de la partie inférieure. Les températures sont enregistrées avant et pendant la solidification, avec trois thermocouples de type K (chromel-alumel), disposés à différentes hauteurs dans le moule et connectés à un système d'acquisition de données NetDAQ (Data Acquisition system de FLUKE Corporation, Everett, WA). La vitesse d'acquisition peut aller jusqu'à 1000 données par seconde. Dans notre cas, l'acquisition se fait, sur chacun des thermocouples, toutes les 0.1 s, valeur qui correspond au temps de réponse garanti des thermocouples eux-mêmes.

Les dimensions finales du lingot obtenu sont : un diamètre de 50 mm pour une hauteur de 100 mm. Une fois l'alliage fondu et maintenu dans un four à une température  $T = T_{liq} + 50^{\circ}\text{C}$ , *i.e.* peut être versé dans le moule qui a été préalablement fixé sur le système de refroidissement et préchauffé à la même température. Une fois le métal versé dans le moule, une dizaine de minutes est attendue, afin de calmer les mouvements de convection induits par l'introduction du métal dans le moule. Ce laps de temps écoulé, le jet d'eau est ouvert (flux de 125 L/h) jusqu'à solidification complète du lingot (typiquement 100 secondes pour un échantillon à la composition Al-5 pct pds Zn). La conception de ce système de refroidissement et d'isolation des parois du moule permet d'obtenir une solidification unidirectionnelle avec un gradient 1-D, selon l'axe vertical de l'échantillon. Le gradient thermique  $G$  et la vitesse d'avancement  $V_T$

de l'isotherme liquidus sont fortement dépendants de la hauteur  $z$  de l'échantillon. Un calcul inverse 1-D a été réalisé à partir des mesures thermiques prises par les trois thermocouples et grâce au logiciel CALCOSOFT (Calcom ESI group, Lausanne, Switzerland) [99]. Une fois les écarts entre données expérimentales et mesurées réduits au minimum, la température peut être déterminée à chaque hauteur et à chaque instant dans l'échantillon, ainsi que  $G(z)$  et  $v_T(z)$ .



**FIG. 3.2:** Gradient thermique  $G$  et vitesse des isothermes du liquidus,  $V_T$ , lors d'une solidification directionnelle d'un alliage Al-5 pct pds Zn, en fonction de la hauteur dans l'échantillon.

La figure 3.2 montre que le gradient thermique décroît graduellement de 35 K/cm à environ 1 cm de la plaque constituant le fond plat à zéro au sommet du lingot. La première valeur indique que la solidification est fortement directionnelle à la base du lingot, alors que la dernière valeur montre que l'isolation au sommet est performante. La vitesse d'avancement des isothermes du liquidus subit une variation de type parabolique, avec une valeur d'environ 3 mm/s à la base, 0.5 mm/s à mi-hauteur et 1.5 mm/s au sommet du lingot. Ce comportement non-monotone, mais plutôt parabolique, est dû à la surchauffe du métal liquide de 50°C et des conditions thermiques 1-D. La vitesse peut effectivement augmenter en fin de solidification, une fois la surchauffe éliminée. Le flux de chaleur extrait peut être également calculé. Il est maximal au début de la solidification (12 MW.m<sup>-2</sup>), mais chute rapidement.

Ce type d'expérience présente deux principaux inconvénients : elle ne permet pas de régler indépendamment vitesse de solidification et gradient thermique et est hautement instationnaire. Elle a cependant l'avantage de fournir une grande vitesse de solidification en



1D. Ainsi, une autre méthode de solidification a été utilisée au cours de ce travail de thèse, afin de s'affranchir de ces problèmes : la solidification de type Bridgman.

### 3.1.3 Solidification Bridgman

Le four Bridgman est composé de deux parties : une partie chaude et une partie froide constituée d'un tube en cuivre refroidi par un circuit d'eau.

Dans ce four, utilisé par Campanella *et al.* [100] pour l'étude de l'affinage des grains dans les alliages à base de cuivre par brassage électromagnétique, le tube en carbure de silice (SiC) à chauffage résistif permet d'atteindre des températures jusqu'à 1200°C. Bien entendu, le système d'induction utilisé par Campanella a été retiré. Le schéma global du dispositif est présenté sur la figure 3.1-(B). Dans cette configuration, le gradient thermique est compris entre 70 et 110 K/cm, suivant la température de consigne du four et les propriétés thermiques de l'échantillon. La vitesse de solidification peut-être contrôlée et imposée par l'opérateur, grâce à un système d'engrenages. Cette vitesse, pour la plupart des essais, a été fixée à 4 mm/min = 67  $\mu\text{m/s}$ . On peut noter que cette vitesse est 10 à 50 fois plus faible que celle des essais DS.

Les baguettes de l'alliage considéré sont placées dans un tube céramique de diamètres interne 5 mm et externe 8 mm et de longueur 800 mm, accroché à son sommet au système de descente et qui peut ainsi, descendre verticalement de la zone chaude vers la zone froide grâce à un système de poulies reliées au moteur par un filin. Une fois la température de la zone chaude atteinte ( $T = T_{liq} + 50^\circ\text{C}$ ), le capillaire est descendu dans le four afin de refondre la baguette, pour que le liquide épouse les parois du capillaire. Puis, le capillaire est descendu à vitesse rapide, afin d'avoir 4 à 5 cm situés dans le système de refroidissement. Le système est alors maintenu dans cette configuration durant une trentaine de minutes, afin de stabiliser le gradient thermique dans l'échantillon. La solidification Bridgman a alors lieu à la vitesse de descente choisie (67  $\mu\text{m/s}$ ). Une fois les 200 mm dans l'échantillon complètement solidifiés, le capillaire est décroché et tombe dans un bain d'eau froide. Aucune atmosphère spécifique n'a été utilisée, puisque la peau d'oxyde formée à la surface de l'échantillon offre une bonne protection à l'air ambiant.

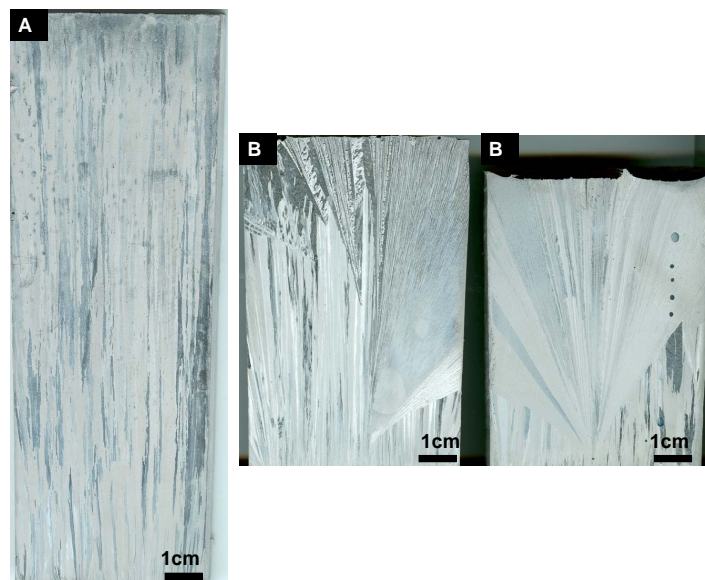
## 3.2 Métallographie et Microscopie

Les échantillons produits par les trois expériences décrites à la section 3.1 sont caractérisés par des moyens très divers allant de l’observation directe à l’œil (macrostructure), jusqu’à la microscopie électronique en transmission, en passant par la microscopie optique et électronique à balayage (microstructure, orientation cristallographique). L’objectif de cette section est de décrire les techniques utilisées, les types de préparations correspondantes et la nature des informations ainsi récoltées.

### 3.2.1 Observations métallographiques

#### Observations à l’échelle macroscopique

Pour la plupart des échantillons obtenus par solidification directionnelle (DS), il est utile de faire une observation à l’œil nu de la structure des grains. En effet, comparativement à un échantillon Bridgman (BS), le nombre de grains présents dans un échantillon DS est bien plus important. Typiquement 3 à 4 grains en BS et quelques centaines de grains à la base de l’échantillon DS. De plus, une attaque macroscopique permet de voir si l’on a bien une croissance colonnaire (et non équiaxe), ou des grains maclés (Fig. 3.3). On peut également observer le mécanisme de compétition et de sélection des grains comme montré à la figure 3.3.



**FIG. 3.3:** Observations macroscopiques d’échantillons DS à la composition Al-35 pct pds Zn. On observe aisément les grains colonnaires en (A) et deux morphologies maclées en (B) (morphologies étudiées par S. Henry [98]).

Pour réaliser cette observation à l’œil nu, il faut réaliser une attaque dite de “Keller”, après polissage sur disques en papier recouverts de carbure de silicium, selon la gamme

Keller	Glycerine chaude	Tucker 50%
25 [ml] $\text{HNO}_3$ à 65 pct	20 [ml] $\text{HNO}_3$	45 [ml] $\text{HCl}$
15 [ml] $\text{HCl}$ à 35 pct	20 [ml] $\text{HF}$	15 [ml] $\text{HNO}_3$
10 [ml] $\text{HF}$ concentré	60 [ml] Glycerine	15 [ml] $\text{HF}$
950 [ml] $\text{H}_2\text{O}$	chauffer jusqu'à ébullition	25 [ml] $\text{H}_2\text{O}$
		rincer à l'eau chaude

**TAB. 3.1:** Solutions d'attaques chimiques utilisées pour les observations métallographiques.

Struers 220, 320, 500 et 1000, correspondante à des tailles de particules abrasives de, respectivement 68, 48, 30 et  $18\mu\text{m}$  environ. La composition du réactif utilisé est donnée dans le tableau 3.1. Après polissage, la surface de l'échantillon est humectée à l'aide d'un tampon d'ouate imbibé de réactif, pendant une durée allant de 30 à 60 secondes environ, en fonction de l'alliage et de l'intensité de l'attaque souhaitée.

### Observations en microscopie optique

La préparation de la surface avant attaque chimique reste identique.

Au préalable, étant donnée la petite taille des échantillons obtenus par solidification Bridgman, ceux-ci doivent être enrobés pour être plus préhensibles, contrairement aux échantillons DS. Les échantillons sont enrobés dans de la résine Konductomet de Buehler. Les conditions de pression, de température et de temps utilisés sont ceux proposés dans le manuel d'utilisateur.

Pour le polissage, la séquence suivante a été appliquée : polissage sur disques papiers recouverts de carbure de silicium, selon la gamme Struers 220, 320, 500, 1000 et 2400, voire 4000, par lubrification à l'eau. Pour les échantillons BS, il est suffisant de commencer au papier 1000 (du fait que le tronçonnage des baguettes se fait avec un disque très peu destructif). Les surfaces sont ensuite polies sur des draps de polissage, sur lesquels sont appliqués des particules de diamant de diamètre 6, 1 et  $1/4\mu\text{m}$ . Pour les particules de 6 et  $1\mu\text{m}$ , le lubrifiant utilisé est de l'éthanol alors que pour celles d' $1/4$  de micron, l'éthanol absolu est préconisé. Entre chaque étape, l'échantillon est rincé à l'éthanol absolu et séché sous un flux d'air chaud. Après ces étapes, nous obtenons un état de surface poli miroir.

Pour l'observation de la microstructure, différents réactifs chimiques peuvent être utilisés suivant ce que l'on cherche à observer. Leur composition et mode de préparation sont décrits dans le tableau 3.1.

L'attaque de Keller permet de mettre en évidence la microstructure de l'échantillon, grâce à la révélation des précipités ou des phases eutectiques présentes. La morphologie dendritique peut ainsi, dans la plupart des cas, être révélée par une observation en microscopie optique.

Cependant dans certains cas, l'attaque de Keller, même fortement diluée, n'est pas suffisante, voire inutile et "brûle" la surface de l'échantillon.

Ainsi, aux faibles concentrations de zinc, la phase primaire est très difficile à mettre en évidence et dans ce cas l'attaque Tucker 50 pct est préconisée. De même, pour des compositions de zinc proches de 50 pct, une attaque à la glycérine chaude donne un meilleur contraste. Aux hautes concentrations de zinc (entre 60 et 94 pct pds), une immersion de 1 à 2 secondes dans l'attaque Keller révèle remarquablement les lamelles d'eutectique. Par contre, pour des alliages hyper-eutectiques, il est préférable d'utiliser une attaque  $\text{HNO}_3$  diluée (65%).

### 3.2.2 Coupes métallographiques successives et reconstitutions 3D

Suite aux observations métallographiques en coupe, le besoin d'observer les différentes morphologies dendritiques en 3D s'est présenté. En premier lieu, des essais par tomographie rayons X ont été réalisés au synchrotron de Grenoble. Cette technique repose sur le phénomène d'absorption des rayons X. Le rapport entre l'intensité initiale  $I_0$  et l'intensité transmise  $I(x)$  à une profondeur  $x$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :

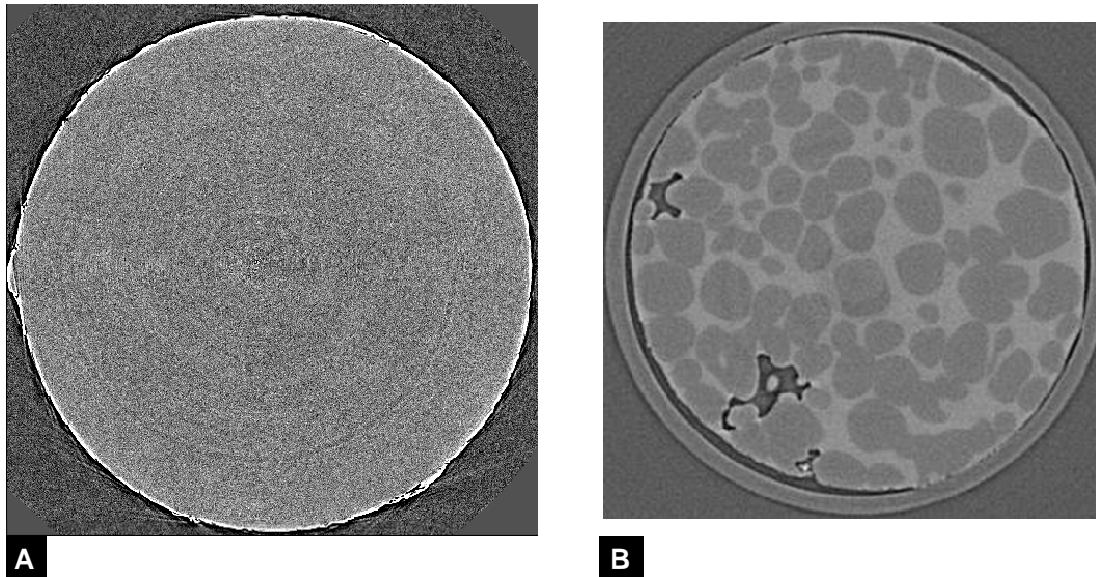
$$\frac{I(x)}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (3.1)$$

avec :  $\mu$  est le coefficient d'absorption du matériau proportionnel à la densité du matériau et au numéro atomique et  $x$  la distance parcourue à travers l'échantillon . Des essais ont été réalisés sur des alliages Al-Zn faiblement et fortement alliés. Cependant, le problème est que lors de la solidification, le zinc est très soluble dans l'aluminium. Ainsi, les dendrites d'aluminium contiennent beaucoup de zinc, ce qui rend difficile l'obtention d'un bon contraste entre les dendrites et l'eutectique. Ce phénomène est illustré sur la figure 3.4.

Une première solution proposée dans le but d'accroître le contraste a été d'ajouter du nickel. En effet, le nickel est très peu soluble dans l'aluminium et offre un bon contraste [102]. Malheureusement, quelques problèmes se sont présentés : un ajout de 3 pct de Ni semble trop important, puisqu'une structure en aiguilles apparaît. Une analyse EDX montre que cette phase correspond à l'intermétallique  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Par ailleurs, un ajout de 1 pct de Ni modifie la structure attendue (structure seaweed au lieu de dendrites pour une concentration en Zn de 10 pct pds).

Pour pallier ces difficultés, nous nous sommes orientés plutôt vers une méthode de coupes successives (serial sectioning). Les essais ont pu être réalisés au Département de Sciences des Matériaux et Ingénierie de Northwestern University, Evanston Chicago, Illinois (groupe du Prof. Peter Voorhees). Cette méthode permet de prendre 20 sections par heure, espacées les unes des autres de 1 à 20  $\mu\text{m}$ . Une fois les images enregistrées sur un ordinateur, la reconstruction 3D peut-être réalisée.

Le principe de la méthode est simple. Celui-ci repose sur des cycles d'étapes successives. Tout d'abord un fraisage de la surface de l'échantillon, ensuite une attaque chimique pour



**FIG. 3.4:** Exemples d'images obtenues par tomographie rayons X d'une coupe transverse pour (a) Al-10 pct pds Zn, (b) Al- 4 pct pds Cu [101].

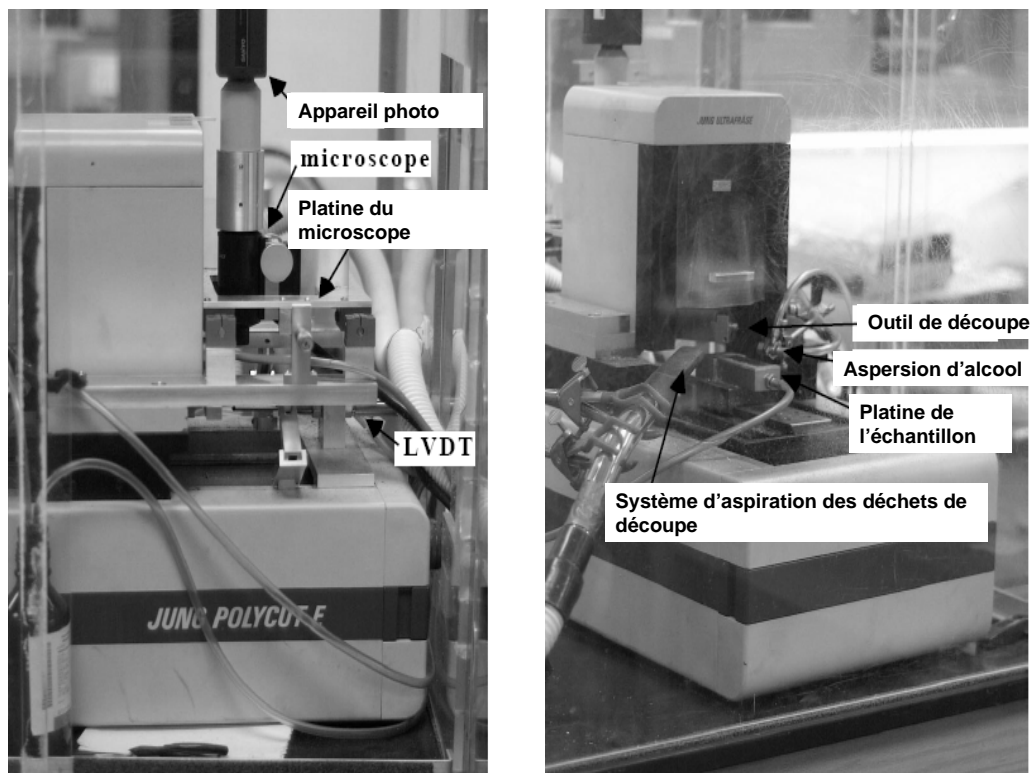
révéler la microstructure, afin d'avoir un bon contraste et enfin, une photographie de la surface plane attaquée.

La figure 3.5 présente une vue d'ensemble du système. L'échantillon est tout d'abord collé sur une lame de verre et ensuite placé sous l'outil de coupe en diamant du microtome. Une couche initiale est enlevée pour éliminer toute trace de rayures dues au découpage de l'échantillon. La séquence commence alors. Une épaisseur de 1 à 20  $\mu\text{m}$  est enlevée par l'outil de coupe diamant qui laisse une surface polie quasi-miroir. L'échantillon est ensuite translaté à une position entre l'outil de coupe et le microscope, afin de subir une attaque chimique, un rinçage et un séchage. Il est enfin placé sous le microscope pour qu'une photographie de la microstruture soit prise. Un capteur LVDT est utilisé afin de connaître la position exacte de l'échantillon relativement au microscope et pouvoir aligner de façon parfaite les micrographies les unes par rapport aux autres (figure 3.6 A, B). Le déplacement a une précision d'environ 1  $\mu\text{m}$  selon les directions x et y. La résolution liée à la lentille objectif dépend du grossissement. Pour un grossissement x10, la résolution est de 0.507  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  et pour un grossissement x20, elle est de 0.2535  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ .

Ensuite, le processus recommence automatiquement : polissage, attaque, photographie. Le seul inconvénient, avec ce type de microtome, est qu'il n'est pas adapté pour des échantillons ferreux, puisque la lame diamant va réagir avec le fer pour former des carbures de fer.

Avant toute reconstruction 3D, une étape très lourde de mise en forme et d'amélioration de la qualité des micrographies est nécessaire. En effet, pour réaliser une reconstruction 3D à partir des images 2D, il faut que celles-ci soient en noir et blanc (phases liquide et solide respectivement). Grâce à Photoshop<sup>1</sup>, des "batches" sont réalisés dont :

<sup>1</sup>Adobe Photoshop CS version 8.0.1



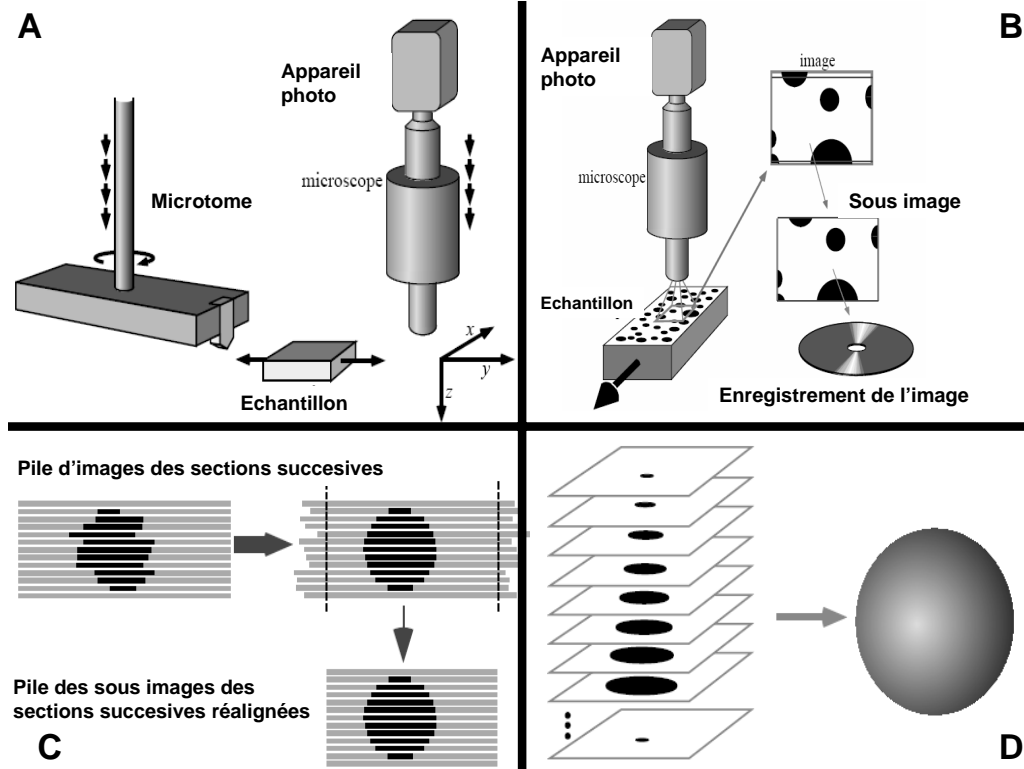
**FIG. 3.5:** Vues d'ensemble du microtome de marque Reichert-Jung Polycut E [103].

- image Canvas size : afin de réduire la taille de l'image et l'uniformiser (dans notre cas 3800 x 2800 pixels),
- image Mode Grayscale : mise au niveau de gris de l'image,
- filter, High pass,
- dust and Scratches (2 pixels) : élimine les “pixels” isolés suspects,
- autolevel,
- ensuite, duplication de l'image originale, la copie étant binarisée en noir et blanc,
- enfin, par un jeu de filigrane, superposition de l'image binarisée et de l'image d'origine avec correction des défauts tels que rayures ou phases primaires trop brûlées (piqûres) par l'attaque chimique, en modifiant la couleur des pixels (soit blanc ou noir).

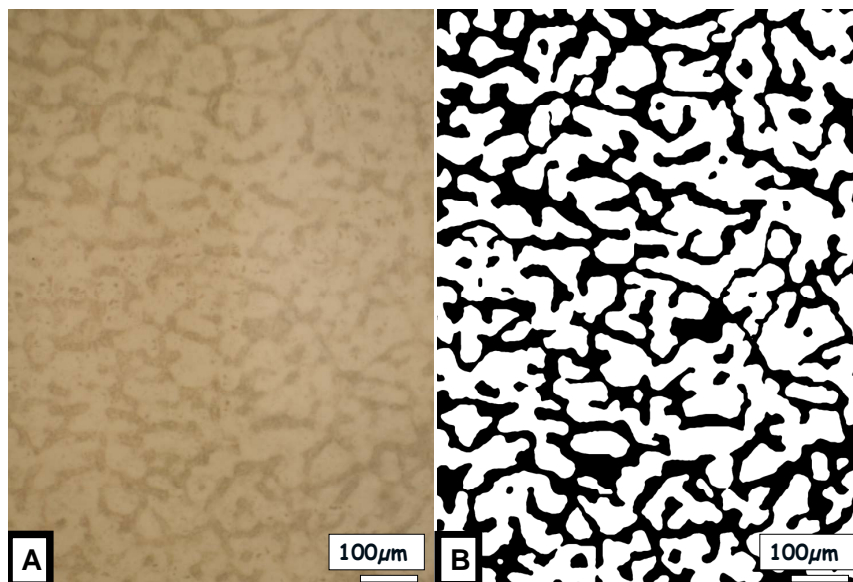
La figure 3.7 montre la 1ère et dernière étape de nettoyage des micrographies. Le nettoyage de chaque micrographie peut prendre de quelques secondes à quelques heures, ce qui peut représenter un sérieux désavantage pour une telle technique.

La représentation 3D est une simple combinaison de toutes les images 2D réalignées, grâce au fichier de mesures de position (LVDT) (figure 3.6 C,D). La reconstruction, le lissage des formes obtenues, ainsi que la visualisation 3D se fait principalement avec le logiciel IDL (Interactive Data Language, Research System Inc.).

Le sectionneur automatique étant constitué d'un bâti et armatures en alliage d'alumi-



**FIG. 3.6:** Schéma représentatif de la procédure de sections successives. (A) L'échantillon est translaté, de l'outil de découpe au microscope optique dans la direction  $y$ . Les sections sont faites selon la direction  $z$ . Les deux lignes de quatre flèches indiquent le sens du mouvement de l'outil de coupe et du microscope. (B) Microscopie de la surface. Photographie de la microstructure. Une fois l'image capturée, l'information sur la position exacte de l'échantillon (fournie par le capteur LVDT) est enregistrée avec la micrographie sur le disque dur. (C) L'ensemble des micrographies sont réalignées, grâce aux mesures de position. (D) Finalement la forme 3D est reconstruite à partir de logiciel 3D tels que Paraview ou IDL. [103].



**FIG. 3.7:** Comparaison entre (A) une micrographie brute et (B) une micrographie ayant subi les étapes de nettoyage, afin de reconstruire les images 3D et ce, pour un alliage Al-55 pct pds Zn.

nium, cela rend délicate l'attaque des échantillons Al-Zn, puisque l'on attaque, par la même occasion, le sectionneur (des projections dans le sectionneur de solutions d'attaque sont inévitables). Il faut alors trouver des attaques “douces” ou fortement diluées. Dans le cas d'un alliage Al-90 pct pds Zn, une solution 10 pct d' $HNO_3$ , diluée dans du méthanol a été aspergée sur l'échantillon et ce pendant 5 secondes ; pour un alliage Al-55 pct pds Zn une solution 10 pct HCl diluée dans du méthanol, a attaqué la surface pendant 20 secondes.

#### Exemples d'informations accessibles par la méthode de coupes successives :

La première information, exploitable et visuelle, est la reconstruction en 3D des microstructures. Par exemple, la phase solide est représentée en gris, alors que liquide est translucide. On peut en déduire les fractions volumiques de chaque phase. L'interface solide-liquide peut être représenté et associé à une courbure moyenne  $\kappa$  ou à une courbure de Gauss,  $H^2$ , comme montré sur la figure 3.8.

Il a été montré que l'évolution de la microstructure n'est pas seulement fonction de la courbure moyenne, mais aussi de la courbure de Gauss [104]. Cependant, caractériser

<sup>2</sup>Les courbures moyenne et de Gauss sont définies comme :

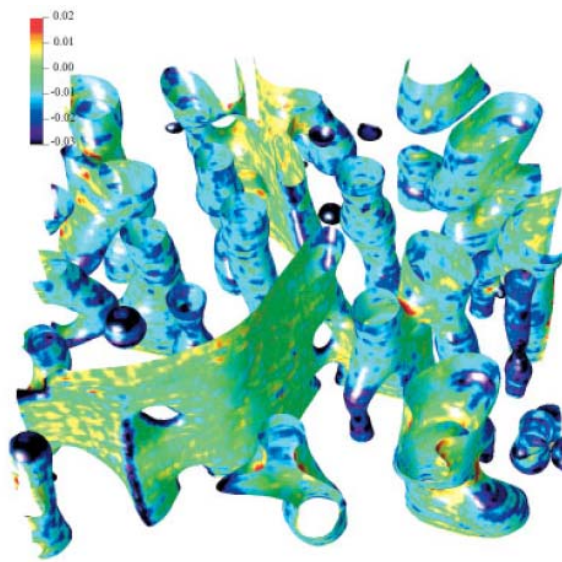
$$\kappa = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (3.2)$$

et

$$H = \frac{1}{R_1 \cdot R_2} \quad (3.3)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux.





**FIG. 3.8:** Interface solide-liquide d'une microstructure d'un alliage Al-15 pct pds Cu, ayant mûri 964 minutes à 553°C. L'échelle de couleur représente la courbure moyenne à l'interface. Les deux phases (solide et liquide) sont transparentes et seuls les interfaces sont représentés [105].

l'interface solide-liquide local par la courbure moyenne semble plus représentatif de la microstructure, comme nous l'avons vu dans la section 2.4. Une représentation plus quantitative de la courbure peut-être obtenue en traçant la densité de points pour une surface ayant des valeurs spécifiques et données de  $\kappa$  et  $H$ .

### 3.3 Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans ce travail de thèse pour différentes caractérisations : vérification de compositions chimiques par la méthode d'EDX, obtention de cartographie d'orientation par la méthode EBSD (de l'anglais "Electron Back Scattered Diffraction"). La microscopie à transmission a été utilisée occasionnellement pour observer des structures fines tel que le monotectoïde.

#### 3.3.1 Microscopie d'orientation par diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD).

La diffraction des électrons rétrodiffusés, ou EBSD (Electron Back Scattered Diffraction), suscite un intérêt croissant depuis le milieu des années 1990 et les microscopes électroniques à balayage sont de plus en plus fréquemment équipés pour détecter et exploiter ce phénomène de diffraction. Le succès de la technique EBSD est lié à sa capacité à donner, à la fois, une information cristallographique à l'échelle microscopique et une information plus globale, grâce aux cartographies traduisant l'orientation cristalline en chaque point. A partir de ces cartographies, il est possible de déterminer et de traiter statistiquement les désorientations entre grains et sous-grains (avec une précision de l'ordre du degré) et de caractériser ainsi des microstructures ou de mettre en évidence des textures locales.

Comparée à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique qu'est la diffraction des rayons X, la technique d'EBSD dans un MEB a la particularité d'offrir une analyse beaucoup plus locale (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) ; mais elle a aussi le grand intérêt de pouvoir fournir, à partir d'un grand nombre d'informations locales, une information globale et statistique sur plusieurs  $\text{mm}^2$ , voire plusieurs  $\text{cm}^2$  d'échantillon, soit par balayage du faisceau électronique, soit par déplacement de l'échantillon sous le faisceau. Dans la pratique, on peut schématiquement séparer les applications de l'analyse EBSD en deux catégories :

- celles qui relèvent de l'analyse de phase et qui reposent sur une étude attentive et détaillée des diagrammes de diffraction électronique, dont on cherche à ce qu'il soient de la meilleure qualité possible. Ces études ne font pas appel à la cartographie EBSD et peuvent se satisfaire d'un mode ponctuel d'acquisition des diagrammes. On utilise alors plutôt l'EBSD comme un micro-faisceau qui nous donnera une information sur un point précis (par exemple dans notre cas un tronc dendritique),
- celles qui reposent essentiellement sur la cartographie et dans lesquelles l'on se préoccupe, en premier lieu, de l'orientation cristalline des constituants de l'échantillon, mais aussi de leur morphologie (par exemple grains de type équiaxe ou colonnaire). Dans ces méthodes de cartographies qui représentent la grande majorité des applications, un facteur important à prendre en considération est le temps d'acquisition. D'un point de vue expérimental, on aura généralement à trouver un compromis acceptable entre

la dimension de la surface explorée, le nombre de points analysés sur cette surface et le temps d'acquisition en chaque point. Celui-ci doit être suffisamment conséquent pour que la qualité des diagrammes obtenus sur les différents constituants et zones soit acceptable, mais il ne doit toutefois pas conduire à un temps total d'expérience prohibitif!

Au début des années 90, les travaux menés, en particulier par David Dingley [106], pour acquérir, numériser et exploiter automatiquement les diagrammes, ont amené l'analyse EBSD à un niveau de performance qui justifie qu'elle se répande aujourd'hui dans un nombre croissant de laboratoires et soit le sujet de nombreux colloques et conférences.

Cette méthode d'analyse a été très largement employée durant ce travail de thèse. Celle-ci va être présentée en détail dans les paragraphes suivants. Grâce à l'analyse de figures de Kikuchi et à un balayage du faisceau incident automatisé, de larges surfaces peuvent être ainsi analysées, afin d'obtenir des informations sur l'orientation cristallographique des croissances dendritiques ou seaweeds.

### 3.3.1.1 Principes théoriques

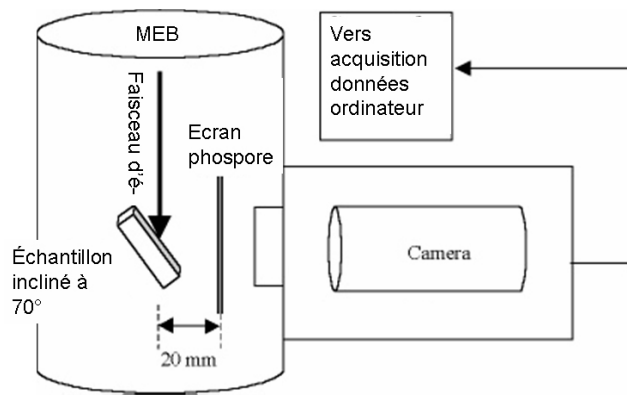
#### Principaux éléments matériels :

Les principaux éléments matériels nécessaires à la mise en oeuvre de l'analyse EBSD dans un MEB sont :

- un faisceau focalisé d'électrons d'énergie suffisante (15 à 30 keV) ;
- un échantillon cristallin ayant une surface plane convenablement préparée (cet échantillon peut être monocristallin ou polycristallin, monophasé ou polyphasé) ;
- un détecteur EBSD spécifique, constitué principalement d'un écran fluorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment des diagrammes et d'une caméra à bas niveau de lumière, qui prend en temps réel l'image de ces diagrammes.

Les particularités de ces différents éléments sont les suivantes :

- en ce qui concerne le faisceau électronique, il est à noter qu'il faut transporter un courant beaucoup plus fort qu'en microscopie à balayage traditionnel (typiquement  $10^{-9}$  A au lieu de  $10^{-10}$  A), de façon à produire sur le détecteur EBSD un signal exploitable. En ce qui concerne l'énergie des électrons incidents, le manque de sensibilité du détecteur à faible énergie impose en pratique qu'elle soit égale au minimum à 15 keV.
- en ce qui concerne l'échantillon, un soin particulier doit être donné à la préparation de la surface observée, en raison du caractère assez superficiel de l'analyse EBSD.
- en ce qui concerne le détecteur EBSD, l'équipement le plus répandu, à ce jour, a été la caméra de type SIT (Silicon Intensified Tube). Par contre, dans notre cas, la caméra CCD (Coupled Charge Device) bien que moins sensible, a été utilisée, en raison de son moindre coût et surtout d'une durée de vie supérieure. Ces types de caméras CCD numériques se répandent de plus en plus sur le marché car elles offrent des vitesses



**FIG. 3.9:** Dispositif dans le MEB des éléments principaux d'un système EBSD (faisceau électronique focalisé, échantillon incliné, détecteur latéral).

de fonctionnement bien plus élevées, ainsi que dans certaines conditions d'emploi, des sensibilités effectives supérieures à celles des caméras analogues des générations précédentes.

La disposition typique des éléments principaux du système EBSD est la suivante (voir figure 3.9) :

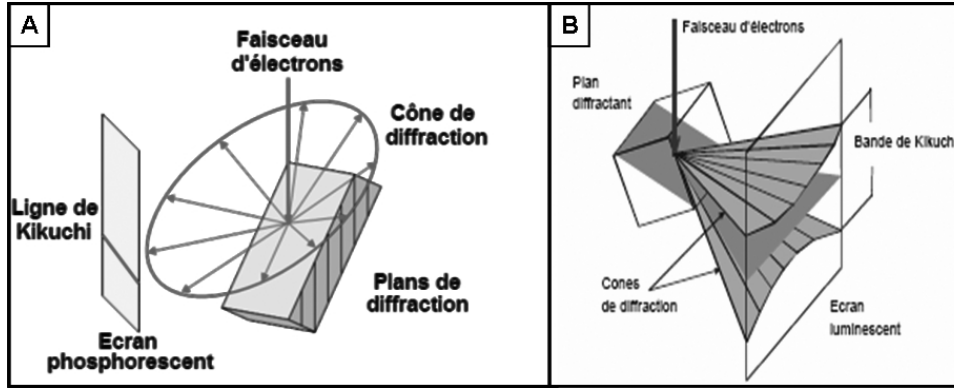
- l'échantillon est fortement incliné par rapport au faisceau incident. En pratique, l'inclinaison optimale est de 70 deg., ce qui correspond à un bon compromis entre l'obtention d'une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et la nécessité de limiter les effets néfastes de la rugosité résiduelle de l'échantillon,
- le diamètre typique d'un écran CCD est d'environ 40 mm à 50 mm. Il convient d'adopter une distance de 20 à 30 mm entre l'écran et le point-source (ce qu'on appelle dans le langage des microscopistes la “distance de travail” ou la “working-distance” en anglais).

### Principe de formation des diagrammes EBSD :

La figure 3.10 représente schématiquement le principe de la formation des diagrammes EBSD. Au voisinage de la surface de l'échantillon se crée une “poire de diffusion” des électrons. Cette poire de diffusion se comporte comme une source plus ou moins isotrope d'électrons internes à l'échantillon. Sous l'effet des interactions élastiques avec les atomes de la cible, les électrons incidents sont diffusés dans celle-ci. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction étant d'autant plus importante que le nombre atomique de la cible est élevé et que l'angle d'inclinaison est grand. Avant de ressortir de l'échantillon, une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés peut avoir subi une diffraction des familles de plans cristallins, si la condition de Bragg :

$$n.\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.4)$$

est satisfaite.  $\lambda$  est la longueur d'onde associée aux électrons,  $n$  l'ordre de diffraction,  $d$  la



**FIG. 3.10:** Principe de la formation des diagrammes EBSD. (A) Cônes de diffraction des électrons ; (B) formation de bandes sur l'écran interceptant les cônes de diffractions.

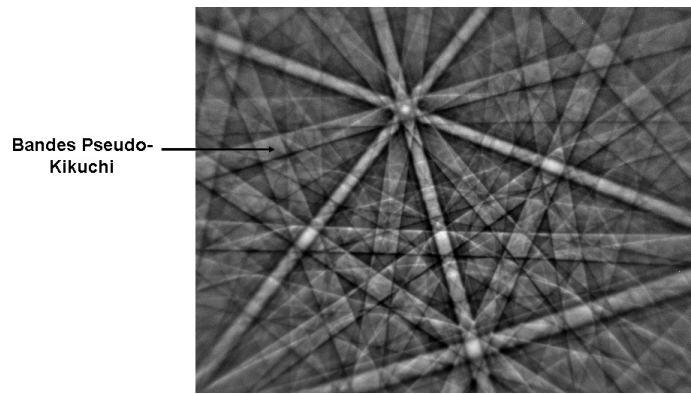
distance inter-réticulaire de la famille de plans considérés et  $\theta$  l'angle de diffraction.

Pour  $\lambda$  et  $d$  fixés, la diffraction s'effectue donc suivant deux cônes, comme indiqué sur la figure 3.10-A. En adoptant des valeurs typiques, telles que  $\lambda \sim 0.6\text{\AA}$  (ce qui correspond à des électrons de 20keV) et  $d \sim 3\text{\AA}$ , on obtient comme valeur de l'angle de Bragg pour  $n=1$  :  $\theta \sim 10^\circ$ . Donc, les cônes de diffraction correspondants à des électrons de haute énergie dans le MEB, sont fortement ouverts, et leur intersection, avec l'écran placé face à l'échantillon, donne lieu à des lignes qui apparaissent presque droites et qui délimitent une bande. Les bandes observées sont donc simplement la trace sur l'écran des plans diffractants. Le contraste dans ces bandes est un phénomène complexe et ne peut s'expliquer que par la théorie dynamique des électrons, qui ne sera pas abordée ici. Le point important, pour l'utilisateur, est que la largeur de bande varie approximativement comme  $\theta$ , c'est-à-dire à  $\lambda$  constant, comme l'inverse de la distance inter-réticulaire. En d'autres termes, les bandes de diffractions sont d'autant plus étroites (et aisément détectables) qu'elles correspondent à des plans de bas indices.

Le diagramme, présenté en figure 3.11, est très facilement exploitable et peut-être qualifié de bonne qualité. Toutefois, pour observer des bandes de diffraction nettes, il est indispensable que le faisceau d'électrons soit le plus monochromatique possible.

### Préparation d'échantillons pour l'analyse EBSD :

La faible profondeur d'analyse d'échappement des électrons, qui contribuent à la formation de diagrammes EBSD, impose une préparation d'échantillon adaptée. Celle-ci doit préserver la structure cristalline de l'échantillon, au voisinage de la surface analysée, en éliminant le mieux possible les couches superficielles oxydées ou déformées sans augmenter la rugosité. Dans de nombreux cas on a recours comme dernière étape de préparation à un polissage électrolytique, voire à une érosion ionique.

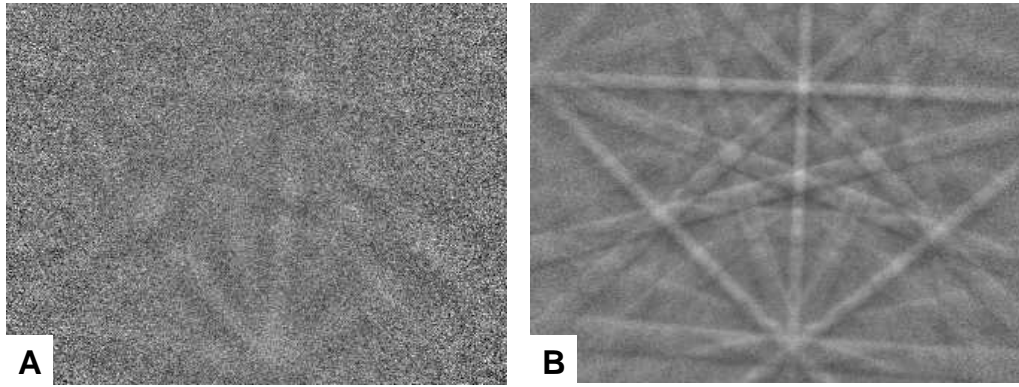


**FIG. 3.11:** Diagramme EBSD obtenu pour un alliage Al-50 pct pds Zn à 20 keV, les bandes de Kikuchi sont aisément observables.

composition	tension (V)	temps (s)
Al-05wt% Zn	30	5
Al-25wt% Zn	35	5
Al-50wt% Zn	40	5
Al-90wt% Zn	45	5

**TAB. 3.2:** Paramètres d'électropolissage à appliquer avant sur l'échantillon poli-miroir.

Pour les alliages d'aluminium (donc compositions hypo-eutectiques) un électropolissage a été utilisé pour préparer les échantillons aux mesures EBSD. Il permet également de révéler la microstructure dendritique de l'échantillon, très utile afin de focaliser le faisceau d'électrons sur une zone spécifique (par exemple un tronc dendritique ou encore les lamelles d'eutectique). L'électropolissage consiste à appliquer une tension électrique, grâce à une cathode, sur l'échantillon conducteur, celui-ci servant d'anode, ce même échantillon étant plongé dans une solution électrolytique A2 Struers, composée de 720 ml d'éthanol, 200 ml de 2-butoxyethanol ( $C_4H_9OC_2H_4OH$ ) et 80 ml d'acide perchlorique ( $HClO_4$  à 71 pct concentration). Durant le polissage électrochimique, la solution est refroidie à une température comprise entre  $0^\circ C$  et  $20^\circ C$ . L'électropolissage dissout de façon préférentielle en premier lieu, les zones riches en zinc puis celles riches en aluminium. Le tableau 3.2 regroupe les paramètres d'électropolissage à appliquer pour quatre compositions. Pour l'alliage Al-50 pct pds Zn, le signal EBSD s'est révélé meilleur suite à un polissage chimique, comme on peut l'observer sur la figure 3.12. Le polissage chimique consiste à porter à ébullition une solution de 25 ml  $H_2SO_4$ , 70 ml  $H_3PO_4$  et 5 ml  $HNO_3$  et d'y plonger l'échantillon pendant 5 à 10 secondes avant de le rincer abondamment sous l'eau. Enfin, à titre indicatif le bombardement ionique n'est pas une solution acceptable puisqu'il n'a pas donné de bon contraste sur les diagrammes de Kikuchi.



**FIG. 3.12:** Comparaison du signal EBSD pour deux types de préparations différentes : (A) polissage  $1\ \mu$  puis électropolissage 40V 5s , (B) polissage  $1\ \mu$ , puis polissage chimique durant 10 secondes. Les diagrammes des Kikuchi sont nettement plus exploitables en B qu'en A.

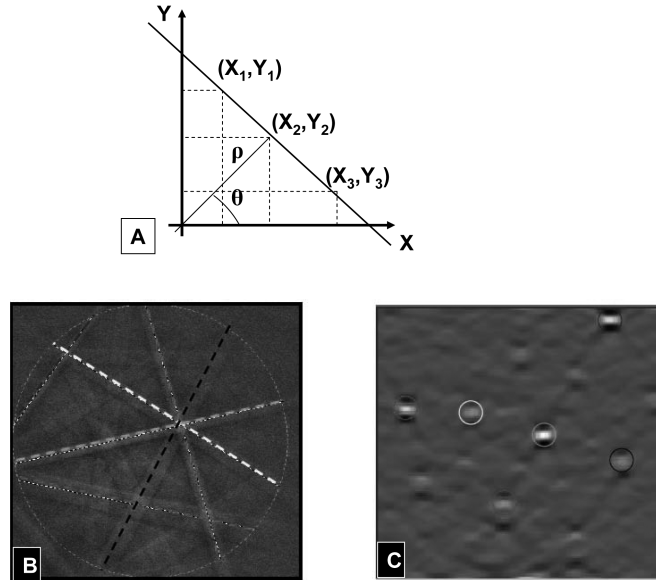
### Indexation des diagrammes EBSD :

Au début des années 90, les logiciels EBSD proposaient une indexation semi-automatique des diagrammes sur la base de quelques bandes identifiées par l'utilisateur. Aujourd'hui, ce travail est fait automatiquement grâce à des algorithmes de détection automatique des bandes sur le diagramme numérisé. Il devient même possible d'analyser automatiquement un échantillon polyphasé, à partir du moment où toutes les structures cristallines correspondantes ont été déclarées. En général, au cours des opérations de filtrage, la résolution du diagramme (en pixels) est réduite de façon à diminuer la durée du processus de traitement. La détection des bandes peut s'effectuer par différents algorithmes, mais la transformée de Hough est aujourd'hui l'approche la plus efficace. La transformée de Hough (figure 3.13-A) consiste à représenter une droite de l'espace  $(X,Y)$  par un point de l'espace  $(\rho, \theta)$ . A l'issue de cette transformation, les différentes bandes d'un diagramme (figure 3.13-B) apparaissent comme un ensemble de points dans l'espace de Hough (figure 3.13-C).

La position de ces ensembles de points permet de remonter à l'équation paramétrique des lignes de Kikuchi et donc, de calculer les angles entre les plans diffractants dont elles sont la trace sur l'écran. Par comparaison des valeurs trouvées avec celles disponibles dans une table et représentatives de la structure cristalline du matériau étudié, sont déduits les indices de Miller de chacun des plans.

### Description et représentations usuelles des orientations cristallographiques :

L'information principale que fournit l'analyse EBSD, est l'orientation cristalline locale associée à une structure cristalline. Pour décrire une orientation cristallographique quelconque, il est nécessaire de relier le référentiel de l'échantillon ( $R_e$ ) au référentiel du cristal ( $R_c$ ). On définit alors une relation matricielle qui lie ces deux repères par l'intermédiaire d'une ma-



**FIG. 3.13:** Transformation de Hough. (A) Définition des paramètres  $\rho$ ,  $\theta$  ; (B) Ensemble de 7 bandes d'un diagramme ; (C) Représentation des 7 bandes précédentes dans l'espace de Hough.

trice de rotation  $g$ . Cette matrice de rotation peut être décrite de différentes manières en utilisant les indices de Miller, les angles d'Euler ou le vecteur de Rodriguès [107], le plus courant étant celle des angles d'Euler. Avec la notation de Bunge [108],  $(\phi_1, \phi, \phi_2)$  sont les angles d'Euler associés aux rotations successives qui font passer du repère  $R_e$  ( $X_e, Y_e, Z_e$ ) au repère  $R_c$  ( $X_c, Y_c, Z_c$ ). On a :

- $\phi_1$  est une rotation du repère cristallin  $R_c$ , autour de l'axe  $Z_c$  qui définit un nouveau repère  $R_c'$ , avec une matrice de rotation :

$$g_1 = \begin{pmatrix} \cos \phi_1 & -\sin \phi_1 & 0 \\ \sin \phi_1 & \cos \phi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

- $\phi$  est une rotation de ce nouveau repère cristallin  $R_c'$ , autour de l'axe  $X_c'$ , ce qui conduit à un nouveau repère  $R_c''$ , la matrice de rotation étant donnée par :

$$g_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

- $\phi_2$  est une rotation de ce nouveau repère  $R_c''$ , autour de l'axe  $Z_c''$ , ce qui conduit à un repère final  $R_c'''$  avec une matrice :

$$g_3 = \begin{pmatrix} \cos \phi_2 & -\sin \phi_2 & 0 \\ \sin \phi_2 & \cos \phi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$



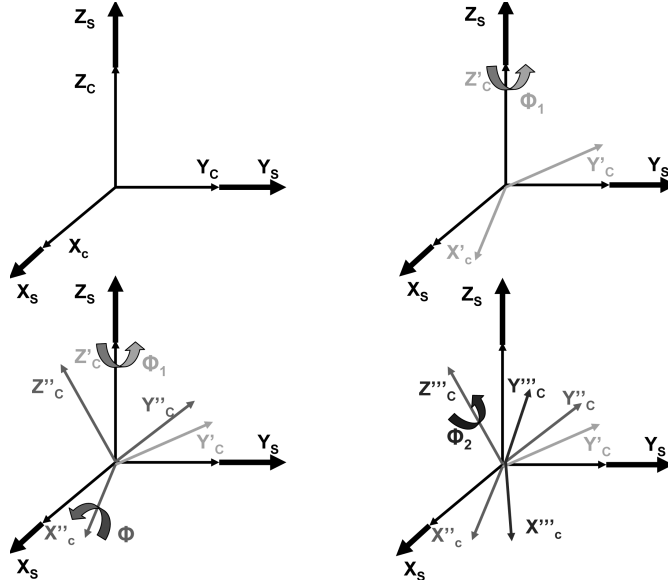


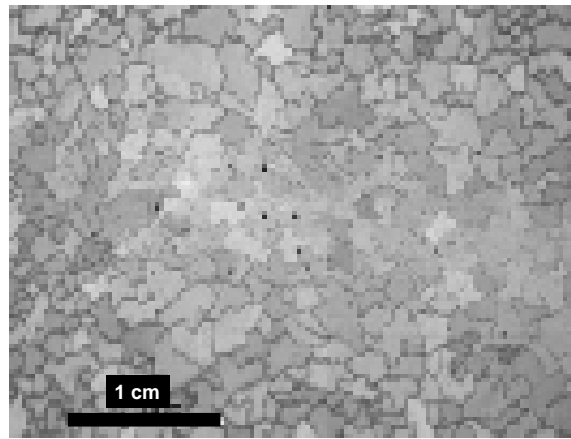
FIG. 3.14: Définition des angles d'Euler selon la notation de Bunge  $(\phi_1, \phi, \phi_2)$ .

Ces différentes rotations et changements de repères sont représentés sur la figure 3.14. La matrice d'orientation est le produit  $g = g_3 \cdot g_2 \cdot g_1$  de ces trois matrices.

$$g = \begin{pmatrix} \cos \phi_1 \cos \phi_2 - \sin \phi_1 \sin \phi_2 \cos \phi & \sin \phi_1 \cos \phi_2 + \cos \phi_1 \sin \phi_2 \cos \phi & \sin \phi_2 \cos \phi \\ -\cos \phi_1 \sin \phi_2 - \sin \phi_1 \cos \phi_2 \cos \phi & -\sin \phi_1 \sin \phi_2 + \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \phi & \cos \phi_2 \sin \phi \\ \sin \phi_1 \sin \phi & -\cos \phi_1 \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Pour un cristal cubique, il existe 24 triplets d'angles d'Euler équivalents, c'est-à-dire permettant de passer d'un référentiel de l'échantillon à celui du cristal. Ils sont, en fait, associés aux 24 permutations que l'on peut appliquer à un repère orthonormé direct, sans changer ses directions et en le conservant direct. Le logiciel d'indexation des figures de Kikuchi fournit un fichier qui contient, pour chaque point de mesure, ses coordonnées X et Y dans le repère de l'échantillon (l'axe Z est confondu, avec la normale à la surface balayée), un triplet d'angles d'Euler  $(\phi_1, \phi, \phi_2)$ , ainsi que deux paramètres appelés IQ (Image Quality) et MAD (Mean Angular Deviation). L'indice IQ caractérise la qualité de la figure de Kikuchi collectée ; il est calculé à partir de mesures de contraste. Le paramètre MAD est un indicateur de fiabilité entre bandes détectées et simulation, à partir de la base de données, une valeur inférieure à 1 deg. étant acceptable pour la plupart des analyses.

A partir de ces informations, diverses représentations de la structure de grains de l'échantillon peuvent être élaborées. La manière dont ont été réalisées les reconstructions de surface sur la base des données d'orientation (microscopie d'orientation) et les représentations géométriques qui ont été utilisées (projections stéréographiques) est présentée dans les paragraphes suivants.



**FIG. 3.15:** Carte représentant l'indice de qualité de diffraction et ce, en niveau de gris : de gris clair pour un bon indice de diffraction (diagramme de bonne qualité), à gris foncé pour un indice de diffraction de mauvaise qualité (diagramme quasi-non indexable) pour un alliage d'aluminium-zinc obtenu par solidification dirigée.

### Microscopie d'orientation :

En balayant le faisceau sur la surface ou en translatant mécaniquement celle-ci, on obtient ainsi un ensemble de valeurs  $(\phi_1, \phi, \phi_2)(X, Y)$  où  $(X, Y)$  sont les coordonnées dans la surface. On peut alors colorier la surface de plusieurs manières :

- I Couleur (RGB), avec R (red), G (green) et B (blue) proportionnels aux valeurs  $\phi_1$ ,  $\phi$  et  $\phi_2$  respectivement,
- II couleur représentant la qualité d'indexation (Fig. 3.15),
- III couleur identifiant de manière spécifique une direction donnée. Cette cartographie sera très utilisée dans ce travail en coloriant les grains avec une couleur identifiant l'angle entre une direction particulière de l'échantillon, par exemple celle du gradient thermique  $G$ , et une direction  $\langle uvw \rangle$  (e.g  $\langle 100 \rangle$ ) la plus proche (Fig. 3.17-A).

**Projection stéréographique :** Dans le repère  $R_c$  du cristal, toute direction  $[u, v, w]^3$  peut être représentée par sa projection stéréographique. Les directions principale de  $R_c$  étant données par les directions  $\langle 100 \rangle$ , on construit l'intersection de la direction  $[u, v, w]$  avec la sphère unité (Fig. 3.16). On relie alors ce point avec le pôle sud de la sphère : cette droite coupe le plan équatorial en un point  $P$ , projection stéréographique de la direction considérée. Cette construction peut bien sûr se faire dans le repère  $R_e$  de l'échantillon à l'aide de la matrice  $g$ .

Lorsque toutes les directions  $\langle uvw \rangle$  d'une famille de plans sont considérées, on obtient la figure de pôle  $\langle uvw \rangle$  correspondante. La figure 3.17-B présente ainsi la figure de pôle  $\langle 100 \rangle$ , obtenue pour l'ensemble des points indexés sur une coupe transverse d'un échantillon d'Al-Zn obtenu par solidification directionnelle. A chaque point de mesure sont associés trois points

---

<sup>3</sup> $[u, v, w]$  sont les indices de Miller de la direction, supposés normalisés, *i.e.*  $(u^2 + v^2 + w^2) = 1$

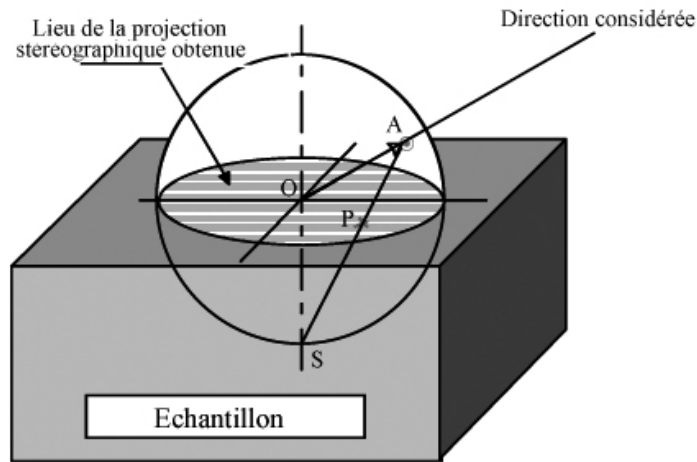


FIG. 3.16: Rappel du principe de la projection stéréographique.

de même teinte sur la projection stéréographique. La couleur de la cartographie EBSD et des points de la figure de pôle est représentative de l'angle entre le gradient thermique  $G$  (perpendiculaire à la figure) et la direction  $\langle 100 \rangle$  la plus proche.

En combinant cartographies et figures de pôle, il est possible de suivre par exemple l'évolution de la texture le long d'un échantillon de superalliage base nickel obtenu par solidification dirigée (Fig. 3.18). La présence des couleurs bleue et verte dans la partie supérieure de la zone balayée indique qu'à partir d'une certaine hauteur, pratiquement tous les grains ont une direction  $\langle 100 \rangle$  alignée avec le gradient thermique.

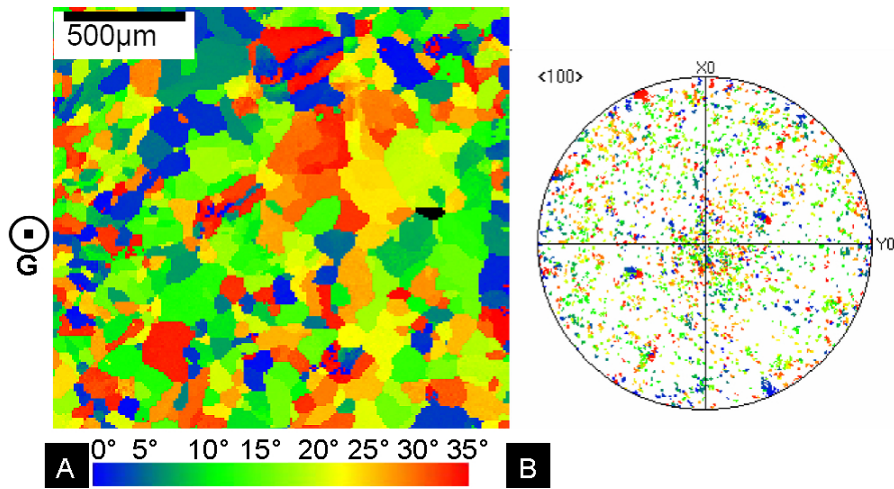
### 3.3.1.2 Méthodologie d'analyse des résultats

#### Etalonnage d'orientation :

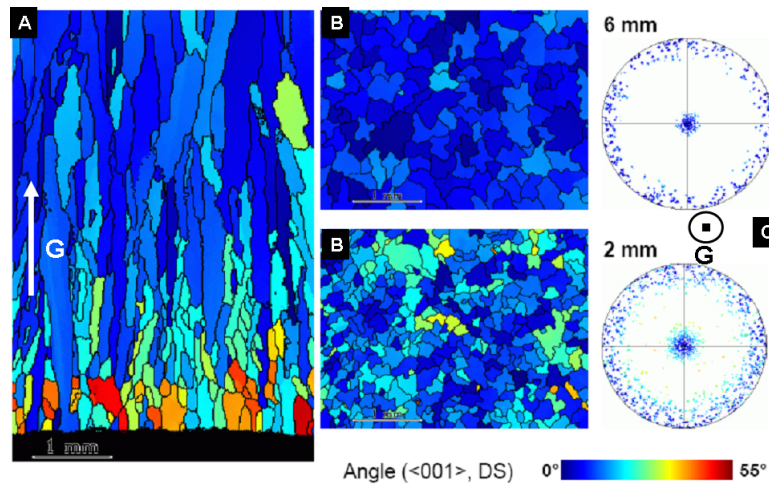
La précision liée aux mesures EBSD est estimée à  $\pm 2$  deg. sur les mesures d'orientation (1 deg. en précision relative), alors que la résolution spatiale est d'environ  $1\mu\text{m}$  pour les conditions dans lesquelles nous travaillons. Pour minimiser les erreurs d'orientation, deux fins morceaux d'un monocristal de silicium (dont l'orientation est connue, *ie.* clivage du monocristal selon la direction  $\langle 100 \rangle$ ) sont collés à la laque d'argent, de part et d'autres de l'échantillon et ce, 24h à 48h avant de le placer dans la chambre du microscope. Ils servent ainsi d'étalon d'orientation.

#### Détermination de la structure de grains :

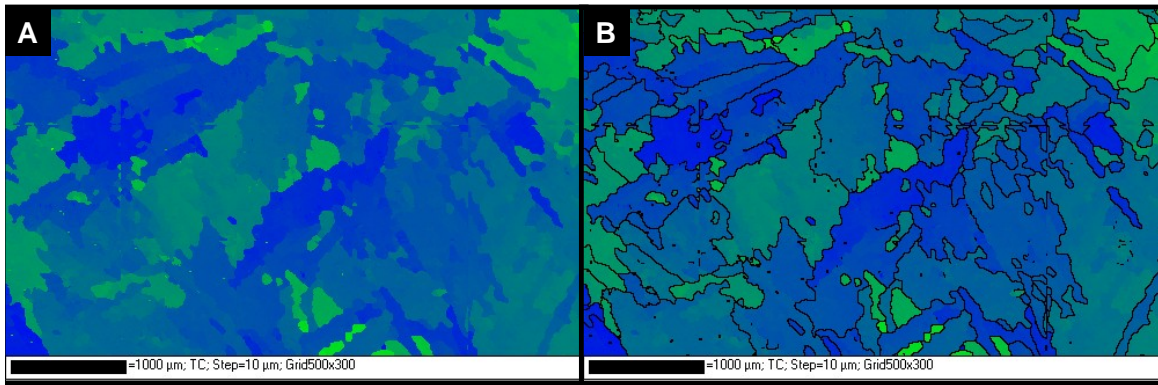
Qu'est-ce qu'un grain dans le cas de la solidification d'un alliage Al-Zn à croissance dendritique ? Un grain est constitué de l'ensemble des troncs et bras dendritiques issus d'un même centre de germination. Au cours des branchements successifs, il arrive que l'orientation cristallographique ne soit pas rigoureusement conservée, mais qu'entre deux bras dendritiques parallèles et consécutifs, se crée un faible angle de désorientation. On parlera alors de sous-joint de grain. Habituellement, la valeur de 5 deg. est retenue comme désorientation



**FIG. 3.17:** (A) Cartographie d'une coupe transverse près de la base d'un échantillon DS d'aluminium-zinc (Al-25 pct pds Zn) où la couleur des grains est représentative de l'angle entre le gradient thermique  $G$  (perpendiculaire à la figure) et la direction  $\langle 100 \rangle$  la plus proche ; (B) figure de pôle  $\langle 100 \rangle$  correspondante avec le même code de couleur .



**FIG. 3.18:** Cartographies représentant la texture (A) d'une coupe longitudinale et (B) de coupes transversales (2 et 6 mm depuis la base de l'échantillon), indiquant la désorientation par rapport à la direction  $\langle 001 \rangle$  pour un alliage à base de Ni obtenu par solidification dirigée, (C) figures de pôle représentant les directions  $\langle 001 \rangle$ . On remarque que le lingot est fortement texturé selon la direction cristallographique  $\langle 001 \rangle$ , alignée avec le gradient thermique [109].



**FIG. 3.19:** Détermination des joints de grains, grâce au calcul effectif des désorientations entre points voisins, pour un alliage Al-55 pct pds Zn obtenu par BS : sans tracé des joints de grains (A), avec un angle de tolérance de 5 deg. (B).

critique (2 deg. est la limite acceptable pour déterminer des sous-joints de grain, puisque la résolution de la méthode EBSD dans notre configuration est de 2 deg.) ; au-delà, la frontière est considérée comme joint de grain à part entière. Ainsi des points voisins présentant une désorientation inférieure à ce seuil appartiennent à un même grain.

La procédure d'identification des grains est alors la suivante :

- on part d'un point particulier (1) et on balaye l'ensemble de ses voisins (au nombre de 8 dans le cas de notre réseau cubique). Ceux dont l'orientation diffère de celle du point 1 d'un angle inférieur à la tolérance sont considérés comme appartenant au même grain. Ils sont indicés 2.
- on détermine ensuite parmi les “nouveaux” voisins (c'est-à-dire différents du point 1) des points indicés 2, ceux qui satisfont au critère de seuil. Et on continue par récurrence l'identification de tous les pixels appartenant au même grain que le pixel source (1).

Grâce au calcul complet des angles de désorientation, on peut représenter les frontières entre grains (figure 3.19 : calcul effectué, pour des raisons de clarté, après la procédure de filtrage décrite dans le paragraphe suivant). On peut tout à fait tracer des frontières qui correspondent à des angles de tolérance inférieurs à 5 deg. : l'on met ainsi en évidence les sous-joints de grains. Mais, comme nous l'avons expliqué auparavant, prendre un angle de tolérance inférieur à 3 deg. ou 2 deg. n'est pas judicieux, car la résolution de la technique EBSD dans notre configuration est de 2 deg..

### Filtrage de la cartographie :

Parfois, les cartographies EBSD présentent de nombreux points atypiques, soit une orientation “parasite” (orientation d'un pixel différent de ses voisins ayant une même orientation) ou tout simplement un pixel non indexé. Le logiciel d'indexation HKL Channel5 permet de filtrer et améliorer la qualité des cartographies. Pour chaque pas de scan du faisceau d'élec-

tron, le logiciel associe un pixel, comme montré sur la cartographie de la figure 3.20(A) et, pour chaque pixel, un triplet d'Euler est associé (donc une orientation).

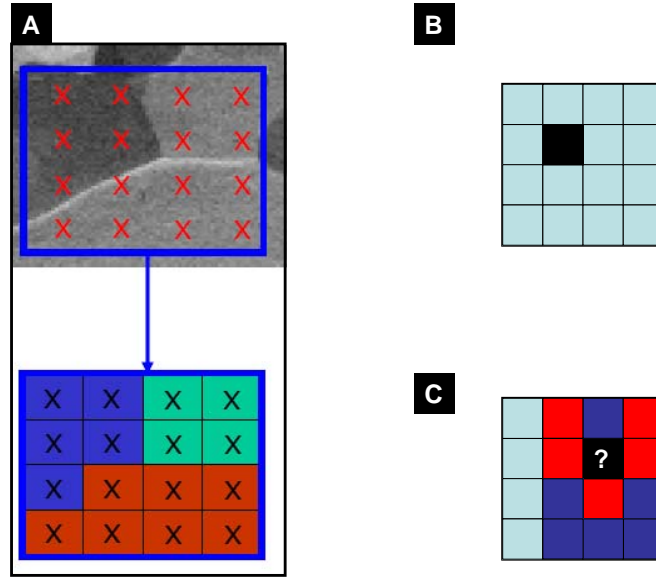
Tout d'abord, un premier filtrage peut-être fait sur toute la cartographie, afin d'éliminer toutes les indexations parasites, c'est-à-dire, si un pixel est indexé avec une certaine orientation alors que ses 8 voisins sont d'une orientation différente mais identique entre eux. Dans ce cas le pixel parasite sera indexé avec la même orientation que ses voisins.

Ensuite, lorsque un point n'est pas indexé, le logiciel scrute les 8 voisins au pixel non-indexé. Si ses 8 voisins ont une même orientation, le pixel non-indexé a une forte probabilité d'avoir la même orientation (cas présenté sur la figure 3.20(B)). Dans la plupart des cas, la principale raison d'un pixel non-indexé (*i.e.* d'une mauvaise indexation) est due à la traversée d'un joint de grain. Sur une telle frontière, les lignes de Kikuchi en provenance de deux cristaux situés de part et d'autre se superposent : il est possible que la figure résultante soit alors indexée comme formée par une troisième orientation. On peut alors obtenir des alignements de points non indexés, correspondant alors au joint de grain. De même, parfois on peut avoir des recouvrements de lignes de Kikuchi lorsque la structure présente une taille de grain très fine. Dans ce cas là on récolte les informations de deux grains voisins.

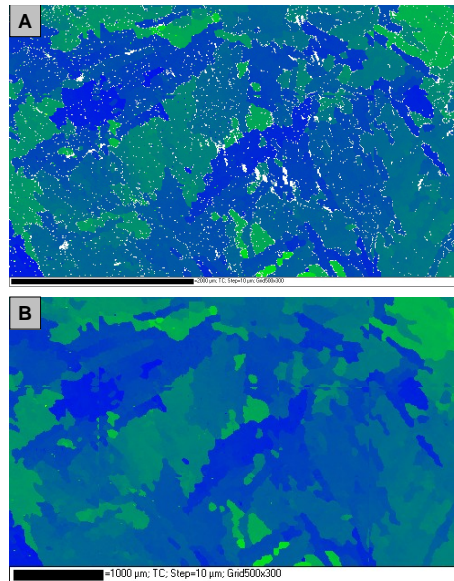
Dans le cas où les 8 voisins n'ont pas la même orientation, l'on peut imposer au logiciel de choisir l'orientation majoritaire des voisins, c'est-à-dire des 7, 6, 5, ..., mais il faut bien sûr fixer une limite. En effet, imposer une orientation à un pixel, car ses 3 voisins en possèdent une en commun paraît ne pas être un bon critère. Par exemple, dans cas de la figure 3.20(C), si l'on fixe un critère supérieur ou égal à 6, le pixel restera non indexé, si celui-ci est imposé à 5, le pixel sera indexé en rouge (puisque ce pixel est entouré de cinq pixels rouges et trois bleus). Ainsi pour chaque point non-indexé :

- s'il existe parmi ses voisins, une majorité de points parasites, le point initial reste inchangé,
- si au contraire, une orientation est complètement majoritaire, il se voit attribuer cette orientation,
- enfin, s'il y a une majorité de bons points indexés, mais plusieurs orientations représentées, on impose l'orientation la plus représentée parmi ceux-ci, en s'imposant une limite (par exemple 6 voisins de même orientation, sinon on laisse le pixel non indexé).

La figure 3.21 montre l'effet de la procédure de filtrage sur une image d'orientation et la figure de pôle  $\langle 100 \rangle$  d'un échantillon Al-55 pct pds Zn solidifié directionnellement. On peut remarquer que cette procédure facilite considérablement l'analyse des images et des figures de pôle.



**FIG. 3.20:** Explication de la procédure de filtrage de carte d'orientation. (A) Indexation d'une zone par 16 pixels, (B) cas où un pixel n'est pas indexé (en noir) entouré de pixels indexés tous de la même orientation, (C) cas où un pixel n'est pas indexé (en noir) entouré de 5 pixels d'une orientation et 3 d'une autre.



**FIG. 3.21:** Comparaison entre 2 cartes sur un alliage Al-55 pct pds Zn obtenu par solidification BS dont l'une : (A) obtenue directement après indexation par le logiciel d'EBSI, les points blancs correspondent aux pixels non indexés (5 pct au total) et l'autre (B) après la procédure de nettoyage des cartes explicitée dans le paragraphe “filtrage de la cartographie”.

### 3.4 Microscopie électronique à transmission.

La Microscopie Electronique en Transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) a été utilisée à des échelles pour lesquelles le pouvoir de résolution du microscope à balayage s'est avéré insuffisant. En effet, pour certaines compositions proches de l'eutectique, les diagrammes EBSD sont inexploitable malgré une préparation minutieuse. La technique par microscopie MET a pu fournir des informations précieuses, quant à la structure des troncs dendritiques et des lamelles d'eutectique. De plus, la spectrométrie des pertes d'énergie des électrons a été appliquée à la détermination de profils de concentration de solution solide, à travers les troncs dendritiques et les lamelles eutectiques, voire monotectoïdes.

La microscopie électronique en transmission diffère de la microscopie optique dans le sens où des électrons sont utilisés à la place des photons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier et de focaliser le faisceau d'électrons sur un échantillon extrêmement fin. L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être vue sur un écran fluorescent, enregistrée sur un film photographique ou bien détectée par un capteur CCD.

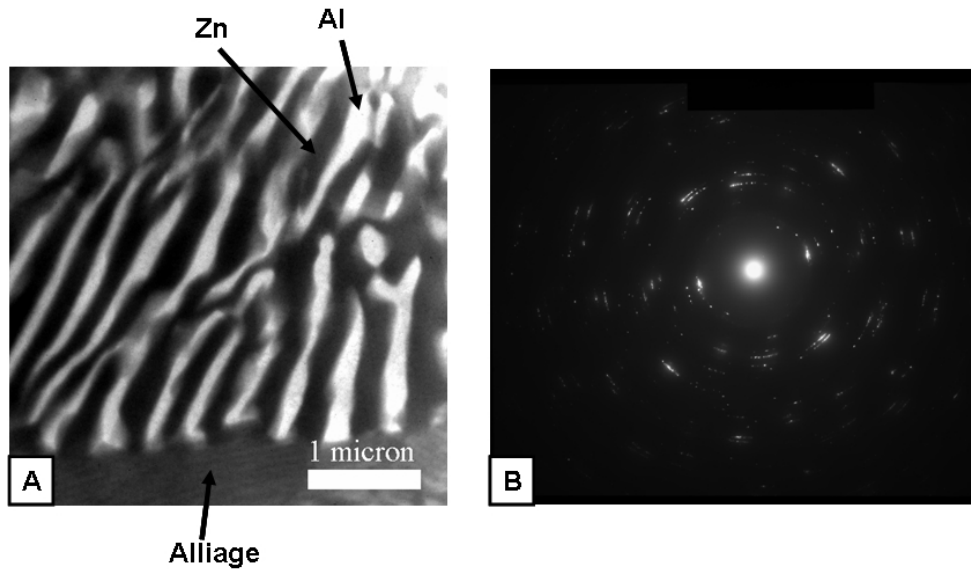
Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction :

- **mode image** : Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de l'échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, observer une image de la zone irradiée, comme montré sur la figure 3.22(A),
- **mode diffraction** : ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Ceux-ci sont diffractés sur les plans cristallographiques de l'échantillon pour donner des spots analogues à la diffraction de Laue en rayon X (voir la figure 3.22(B)).

*Préparation des échantillons* : la préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En métallurgie, elle s'obtient par un découpage minutieux (par exemple avec une scie à fil diamanté), puis un amincissement. La technique la plus courante consiste, en phase finale, à faire un cratère avec un faisceau d'ions (amincisseur ionique) ou par fraisage, jusqu'à obtenir un trou dans la lame. On regarde alors les bords minces du trou. Plus récemment, on peut aussi découper directement une lame mince grâce à un FIB (Focused Ion Beam).

Enfin, l'analyse chimique par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons est basée sur le principe suivant : lors de la traversée de l'échantillon, certains électrons incidents subissent des collisions inélastiques et perdent une partie de leur énergie. Cette perte peut être due à





**FIG. 3.22:** Image MET d'un monotectoïde dans la phase primaire d'une dendrite d'Al (A) et le diagramme de diffraction associé à cette zone (B).

l'ionisation de couches électroniques (elle est alors comprise entre quelques dizaines d'eV et plusieurs dizaines de keV pour les éléments les plus lourds), à des excitations électroniques (création de paires électrons-trous, transitions inter-bandes...) ou à l'excitation de phonons (très faible perte, mais événements nombreux). A la sortie de l'échantillon, les électrons sont dispersés selon leur énergie, par un ou plusieurs prismes magnétiques et sont collectés par un dispositif approprié tel qu'un détecteur CCD. L'analyse du spectre obtenu permet de remonter à la nature et à la concentration des atomes qui ont interagi avec le faisceau.



---

# Chapitre 4

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

---

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Pour des questions d'efficacité, ils sont organisés suivant les publications qui ont été faites sur ce sujet, à savoir :

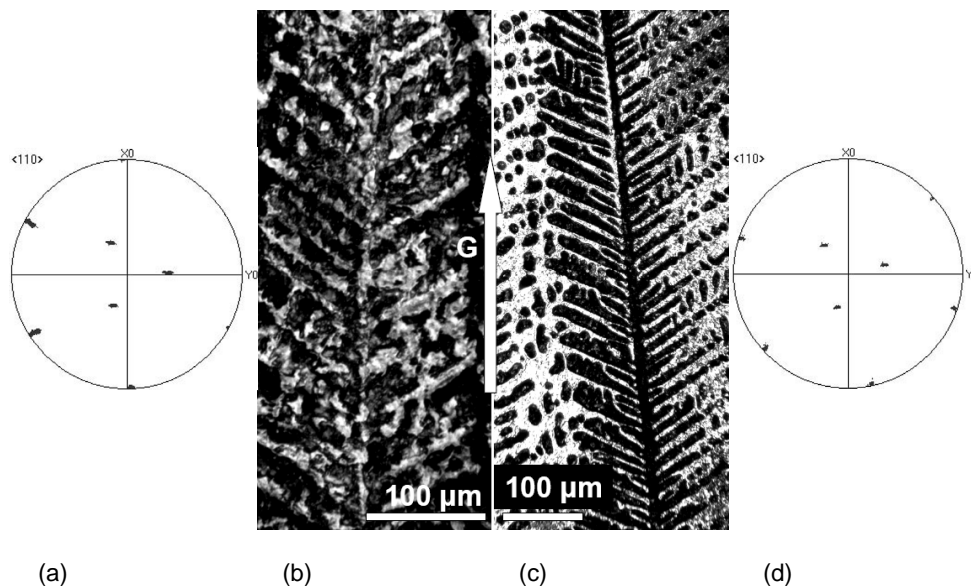
- Section 4.1 : directions de croissance [5],
- Section 4.2 : dendrites pour des compositions hypo- et hyper- eutectiques [110],
- Section 4.3 : évolution de la texture et mécanismes de compétition de croissance [111],
- Section 4.4 : structure seaweed et reconstruction 3D (article à soumettre).

### 4.1 Directions de croissance

#### 4.1.1 Microstructure - métallographie - EBSD

Si l'on commence par la plus haute teneur en zinc pour laquelle les dendrites sont les plus clairement observables, la figure 4.1 montre deux dendrites colonnaires observées dans des coupes longitudinales d'échantillons DS d'un alliage 75 pct pds zinc (b) et 90 pct pds zinc (c). Le gradient thermique,  $G$ , est indiqué par une flèche. Particulièrement observable pour la dendrite d'Al-90 pct pds Zn (figure 4.1-c), le tronc primaire et ses bras secondaires sont clairement à 60 deg. dans le plan d'observation. Le tronc primaire est étendu sur plus de 600  $\mu\text{m}$  dans cette section et certains des bras secondaires ne sont plus rattachés au tronc primaire dans la partie haute de la section, alors que cela n'est pas le cas dans la partie inférieure. Ceci indique que le plan de coupe n'est pas parfaitement parallèle au tronc primaire et qu'il subsiste une légère déviation, cependant une telle dendrite correspond à nos critères d'alignement avec le gradient thermique afin de déterminer l'orientation cristallographique de la croissance dendritique.

La mesure EBSD nous indique que la direction cristallographique de croissance est de



**FIG. 4.1:** Dendrites observées en coupes longitudinales pour des échantillons obtenus par solidification directionnelle (DS), aux compositions Al-75 pct pds Zn (a) et Al-90 pct pds Zn (c). Figures de pôles  $\langle 110 \rangle$  (a) et (d) correspondant aux micrographies (b) et (c), respectivement, avec les axes des figures de pôle identiques à celles des micrographies (normal  $\mathbf{n}$  à la surface au centre de la figure de pôle et gradient thermique selon l'axe  $X_0$ ).

type  $\langle 110 \rangle$  pour le tronc ainsi que pour les bras secondaires dendritiques, tel que montré sur la figure de pôle correspondant à la métallographie (figure 4.1-d). Sur cette figure, la normale à la coupe longitudinale se trouve au centre de la figure de pôle, alors que l'axe vertical (noté  $X_0$ ) correspond à la direction du gradient thermique (comme indiqué sur la micrographie). La même orientation cristallographique a été obtenue pour les dendrites dans l'alliage Al-75 pct pds Zn (figure 4.1-(a),(b)), malgré que, dans ce cas, la dendrite n'est pas aussi clairement visible que pour l'alliage Al-90 pct pds Zn. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau 4.1, qui récapitule les directions de croissance dendritiques pour des échantillons DS et BS en fonction de la composition nominale de l'alliage,  $C_0$ , et la composition du premier solide formé,  $kC_0$  (si on néglige l'effet de la surfusion au niveau de la pointe dendritique).

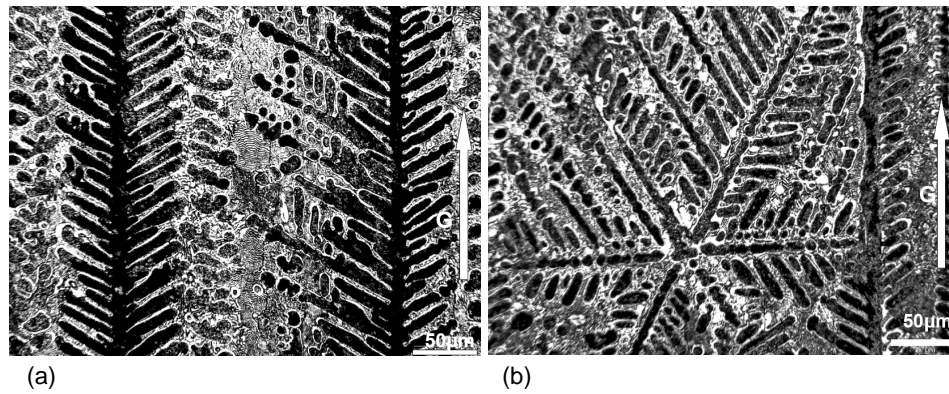
La figure 4.2 montre deux dendrites issues d'un même grain obtenu après la solidification d'un Al-90 pct pds Zn par solidification Bridgman. Leur structure est très similaire à celle obtenue pour un échantillon DS (figure 4.1-c), avec les bras secondaires à 60 deg. par rapport au tronc primaire. L'espacement entre les bras secondaires, pour des échantillons issus de solidification DS et BS, n'est pas foncièrement différent (environ 13 et 10  $\mu\text{m}$ , respectivement), malgré les différences de conditions de refroidissement. Cependant, à mi-hauteur de l'échantillon DS (figure 3.2), le gradient thermique est 30 fois moins important que dans le four Bridgman, alors que la vitesse de solidification est 8 fois plus importante. Ainsi, le taux de refroidissement  $Gv_T$ , est 2.5 fois plus lent dans l'échantillon DS, donnant un facteur

$C_0$ pct poids	$kC_0$ pct poids	$\langle hkl \rangle$ DS	$\langle hkl \rangle$ BS	$\phi$ (Deg)
05	2.10	$\langle 100 \rangle$		0
10	4.27	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	0
25	11.15	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	0
30	13.56	$\langle 310 \rangle$		mean
		$\langle 410 \rangle$		16.2
35	16.04	$\langle 210 \rangle$		26.6
45	21.16		$\langle 740 \rangle$	29.8
50	23.81	$\langle 320 \rangle$	$\langle 320 \rangle$	33.7
55	32.42	$\langle 110 \rangle$		45
75	39.67	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	45
90	70.89	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	45

**TAB. 4.1:** Directions de croissance  $\langle hkl \rangle$  observées dans des échantillons obtenus par solidification DS et BS en fonction de la composition nominale,  $C_0$ , et de la composition du premier solide formé,  $kC_0$ .

$(2.5)^{\frac{1}{3}} = 1.36$  dans la loi de maturation, en accord avec les observations réalisées.

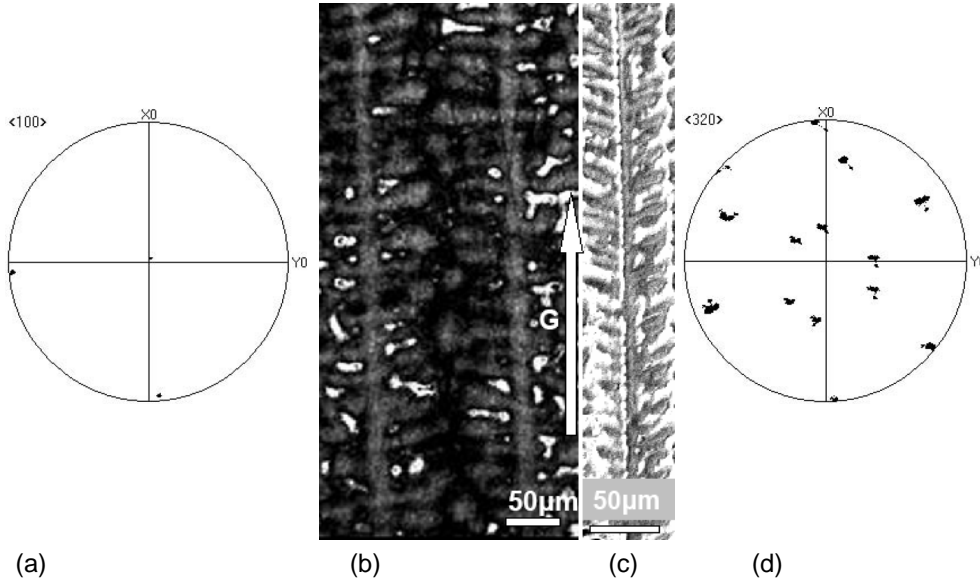
Plus intéressante est l'observation des directions de croissance d'un grain équiaxe, dans un échantillon obtenu par solidification Bridgman, pour un alliage Al-90 pct pds Zn (figure 4.2-b). Ce grain a un plan (111) quasi parallèle à la coupe longitudinale de la micrographie, malgré le fait que le gradient thermique est contenu dans ce plan : les 6 bras  $\langle 110 \rangle$  sont très bien définis et ne montrent aucun signe de rotation. Cette observation indique qu'il existe une forte anisotropie le long de ces directions pour un tel échantillon. Notons que les bras qui croissent dans une direction opposée au gradient  $G$ , bien que leur surfusion soit plus importante, sont plus courts que ceux qui croissent dans la direction du gradient. Comme analysée dans les références [112] et [113], cette différence de croissance est due à la limite imposée par l'avancement du front colonnaire (ou par la germination des grains précédents). Dans tous les cas, ces 6 bras  $\langle 110 \rangle$  ne croissent pas à la même vitesse. Si l'on considère également la différence d'ordre de vitesse de croissance entre les échantillons DS et BS (figures 4.1-c et 4.2-a), il apparaît que les dendrites croissent selon les directions  $\langle 110 \rangle$ , indépendamment des conditions de croissance imposées. On peut déjà entrevoir une explication au changement de direction de croissance comme étant dû à l'évolution de l'anisotropie de l'énergie interfaciale et non pas à une compétition entre celle-ci et l'anisotropie de la cinétique d'attachement, contrairement à certaines transitions observées dans des systèmes non-métalliques [31]. Par contre, à plus haute vitesse (typiquement 0.1 à 1 m/s), la contribution de la cinétique d'attachement ne pourrait plus être négligée et son anisotropie doit alors entrer en compétition avec celle liée à l'énergie interfaciale.



**FIG. 4.2:** Dendrites observées en coupes longitudinales pour des échantillons obtenus par solidification Bridgman (BS), avec la composition Al-90 pct pds Zn : (a) grain colonnaire, (b) grain équiaxe ayant un plan (111) parallèle au gradient thermique.

En diminuant la concentration en zinc, les directions de croissance sont beaucoup moins visibles en raison de la difficulté de révéler la microstructure par attaque chimique. Dans un échantillon Al-50 pct pds Zn obtenu par DS (figure 4.3-c), la structure dendritique a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB), au lieu de la microscopie optique (MO) qui ne fournissait pas un contraste suffisant. Malgré le faible contraste, le tronc primaire peut-être clairement distingué et est parallèle au plan de coupe. Les directions de croissance des bras secondaires ne sont pas si bien définies, mais ont pu être déterminées comme formant un angle avec le tronc primaire compris entre 60 et 62 deg. pour la partie droite de la dendrite et de 70 à 74 deg. pour la partie gauche. L'analyse EBSD (figure 4.3-d) nous indique que la direction de croissance du bras primaire et des bras secondaires est proche de la direction cristallographique  $\langle 320 \rangle$  (*i.e* un angle  $\phi$  entre le tronc primaire et la direction  $\langle 100 \rangle$  égal à 33.7 deg.). Cette valeur correspond à celle déjà observée dans les revêtements d'Al-Zn étudiés par Sémoroz *et al.* [14]. Avec une telle morphologie, 24 directions de croissance sont possibles. Dans le cas présent, la coupe métallographique correspond approximativement à un plan (233), tel qu'indiqué sur la figure de pôle de la figure (4.3-d). Dans cette coupe, un tronc  $[320]$  peut avoir quatre bras secondaires "actifs" : sur la droite du tronc primaire, un bras  $[320]$  dans le plan de la micrographie à 46 deg. du tronc primaire et un bras  $[203]$  croissant à environ 17.2 deg. en retrait du plan de section et à 62.5 deg. du tronc primaire et, enfin, à gauche du tronc primaire, des bras  $[023]$  et  $[032]$  croissant chacun à  $\pm 10.2$  deg. en retrait du plan de la section et à 72.1 et 62.5 deg. par rapport au tronc primaire, respectivement. Deux de ces valeurs sont en accord avec celles mesurées sur la micrographie.

Observons maintenant la morphologie et les directions de croissance dendritiques pour un alliage à plus faible teneur en zinc, à savoir un Al-10 pct pds Zn (figure 4.3-b). Le tronc



**FIG. 4.3:** Dendrites observées en coupes longitudinales pour des échantillons obtenus par solidification Bridgman (BS) à la composition Al-10 pct pds Zn (b) et Al-50 pct pds Zn obtenus par solidification directionnelle (DS)(c). Figures de pôles  $\langle 100 \rangle$  (a) et  $\langle 320 \rangle$  (d) correspondant aux micrographies (b) et (c), respectivement avec les axes des figures de pôle identiques à celles des micrographies (normal  $\mathbf{n}$  à la surface au centre de la figure de pôle et gradient thermique selon l'axe  $X_0$ ).

primaire et ses bras secondaires, comme attendu pour un alliage régulier cfc, sont situés à 90 deg. les uns des autres. La figure de pôle correspondante (figure 4.3-a) confirme que les directions de croissance effectives sont les directions  $\langle 100 \rangle$  conventionnelles.

Les valeurs des différentes directions de croissance sont reportées dans le tableau 4.1, ainsi que l'angle  $\phi$  mesuré pour des échantillons DS et BS et la direction cristallographique la plus proche.

De ces mesures, on peut conclure, tout comme l'avait analysé Karma [38] et confirmant ainsi les observations préliminaires de Henry *et al.* [98] et de Sémoroz *et al.* [14], que la faible anisotropie de l'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$  de l'aluminium change selon la teneur en zinc de l'alliage. De par cette variation, on a observé durant ce travail de thèse que les dendrites croissent selon les directions  $\langle 100 \rangle$  jusqu'à une teneur en zinc de 25 pct pds. Au delà, la direction de croissance évolue jusqu'à atteindre à haute teneur,  $C_0 > 60$  pct pds Zn, une direction  $\langle 110 \rangle$  et ce, tout en restant dans un plan (001). Une transition se produit alors entre ces deux directions cristallographiques, appelée : "Transition de l'Orientation Dendritique" (TOD, ou encore Dendrite Orientation Transition DOT en anglais). Cette transition est caractérisée et détaillée dans le paragraphe suivant.

### 4.1.2 Transition de l'Orientation Dendritique TOD

Ainsi, une transition de la direction de croissance dendritique est observée dans les alliages Al-Zn. La figure 4.4 montre un graphique représentant la variation de l'angle  $\phi$  (angle entre la direction  $\langle hk0 \rangle$  des dendrites et la direction  $\langle 100 \rangle$ ) en fonction de la concentration nominale en zinc de l'alliage. La concentration nominale  $C_0$  est reportée sur l'échelle du bas alors que celle du haut indique la composition du premier solide formé, approximée par  $kC_0$ . Les résultats des échantillons DS et BS sont respectivement représentés par des carrés et des cercles vides.

Si l'on se réfère à l'échelle du bas selon  $C_0$ , la transition de l'orientation de la croissance dendritique est progressive mais lente, de 25 à 60 pct poids de Zn. Par contre, s'il l'on se réfère à l'échelle  $kC_0$ , cette transition est plus abrupte : de 10 à environ 30 pct. La courbe continue reproduisant cette transition a été obtenue à partir de l'équation (2.18), en considérant qu'il existe une dépendance linéaire pour les deux fonctions  $\eta_4$  et  $\eta_8$ , selon la concentration en zinc. En considérant les valeurs expérimentales mesurées par Napolitano *et al.* [26,27] comme références de base pour l'anisotropie de l'énergie interfaciale de l'aluminium pur, les valeurs de  $\eta_4(0)$  et  $\eta_8(0)$  ont été prises respectivement à 0.3 et 0. En effet, Napolitano *et al.* ont mesuré une anisotropie de 1 pct pour  $\varepsilon_4$  en considérant  $\varepsilon_6$  et  $\varepsilon_8$  nuls.

Dans un plan (001), la raideur  $(\gamma_{s\ell} + \gamma_{s\ell''})$  devient  $(1 - 15\varepsilon_4 \cos(4\phi))$ , *i.e.*, l'anisotropie est multipliée par un facteur 15 dans ce plan. Considérons ensuite l'anisotropie selon l'angle  $\theta$  et la symétrie du terme de quatrième ordre. L'anisotropie de la raideur moyenne de l'aluminium pur devient alors égale à 30 pct. Ainsi les expressions finales pour  $\eta_4$  et  $\eta_8$  sont :

$$\eta_4(C_0) = -0.3 + \alpha_4.C_0 \quad (4.1)$$

et

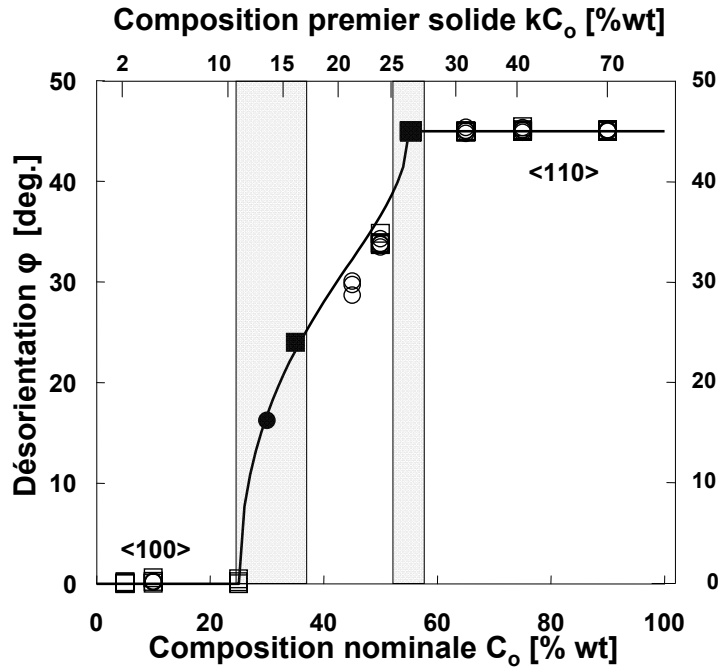
$$\eta_8(C_0) = \alpha_8.C_0 \quad (4.2)$$

Les pentes des équations de  $\eta_4$  et  $\eta_8$  peuvent être facilement déduites des concentrations,  $C_{0,1} = 25$  pct pds Zn et  $C_{0,2} = 58$  pct poids zinc, valeurs où les dendrites commencent à dévier de  $\langle 100 \rangle$  (début de la transition donné par  $\eta_4/\eta_8 = -4$ ) et croissant selon  $\langle 110 \rangle$  (fin de la transition donnée par  $\eta_4/\eta_8 = +4$ ). La courbe continue sur la figure 4.4 a été obtenue pour des valeurs de  $\alpha_4 = 0.873$  et  $\alpha_8 = 0.082$  pct pds<sup>-1</sup>. Il est intéressant de noter que ces deux paramètres aussi simples qu'ils paraissent, sont suffisants à eux seuls pour reproduire la variation des directions de croissance, *i.e.*, pour 25 pct pds Zn  $< C_0 < 60$  pct pds Zn.

Finalement, il peut être intéressant de regarder la microstructure au début et à la fin de la transition. Quand  $\eta_4/\eta_8 = -4$  et  $+4$ , le minimum de la raideur est obtenu respectivement pour  $\phi = 0$  et 45 deg.

La pente de la raideur (Eq. 2.16) est nulle mais, comme montré sur la Figure 4.5, ces minima deviennent des maxima pour des valeurs de  $\eta_4/\eta_8$  juste inférieures ou respectivement



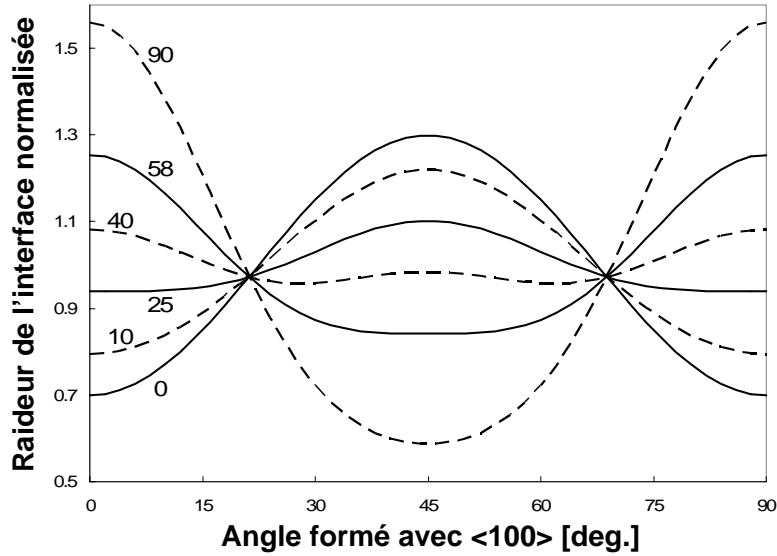


**FIG. 4.4:** Angle entre la direction  $\langle 100 \rangle$  et la direction de croissance des dendrites d'Al-Zn en fonction de la concentration nominale,  $C_0$ , de Zn. La concentration de premier solide formé,  $kC_0$ , est aussi indiquée sur l'échelle supérieure. Les cercles et carrés vides correspondent, respectivement, aux échantillons BS et DS. Les deux rectangles proches des compositions 25 et 60 pct pds Zn, correspondent aux concentrations pour lesquelles on observe des structures de type seaweed (cercles et carrés pleins).

supérieures.

Cela signifie que la dérivée de la raideur (*i.e* la dérivée de l'eq. 2.16) est nulle pour ces deux valeurs particulières de  $\eta_4/\eta_8$ . Ainsi, on peut s'attendre à ce que la microstructure croisse le long de ces minima (respectivement  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ ), mais avec une faible contrainte. En d'autres termes, aux concentrations où la transition commence et finit, les convexités de la forme d'équilibre doivent rester présentes le long de ces directions correspondantes, mais leurs dérivées spatiales locales diminuent d'un ordre de grandeur. On peut noter que l'anisotropie de la raideur pour une concentration  $C_0 = 25$  pct pds (début de la transition) est bien plus faible que pour une concentration autour de 60 pct pds zinc (fin de la transition).

La figure 4.6-a montre les microstructures obtenues pour un échantillon BS à une composition légèrement supérieure au début de la transition (Al-35 pct pds Zn). Comme on peut le voir, une direction dendritique ne peut pas être identifiée : on ne voit pas de bras primaires et secondaires bien définis et la structure semble proche d'une structure sous forme d'"algues" (seaweed en anglais). Cependant, cette structure croît selon une direction préférentielle, comme on peut le vérifier sur la figure 4.7-a. En effet, on peut observer que la structure globale de l'échantillon est faite de grains fins dans leur dimension transverse et



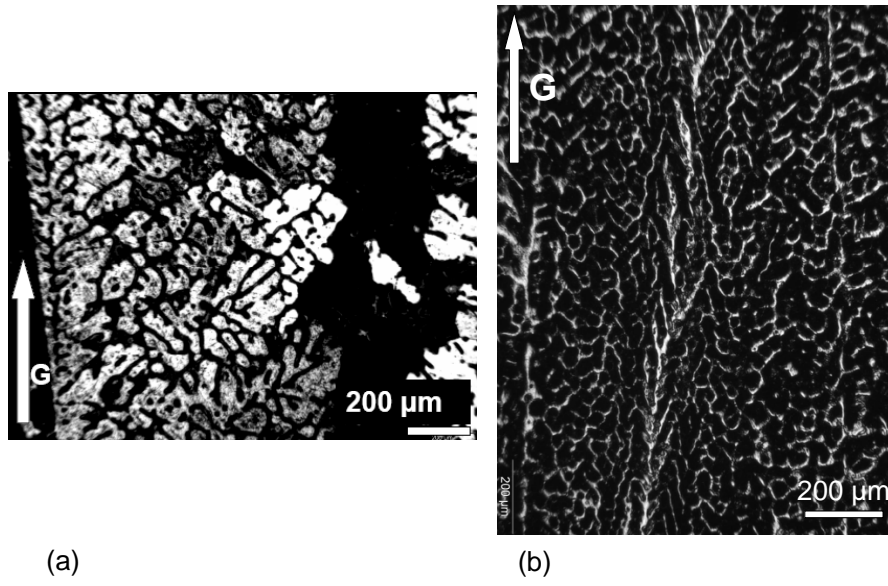
**FIG. 4.5:** Variation angulaire de la raideur (stiffness) moyenne,  $S(\phi)$ , dans un plan (001) pour différentes concentrations de zinc indiquées sur la courbe. Les paramètres  $\eta_4$  et  $\eta_8$  apparaissant dans l'équation 2.16 ont été implémentés dans l'équation (2.18). Pour  $C_0 \leq 25$  pct pds Zn ( $\eta_4/\eta_8 \leq -4$ ) et  $C_0 \geq 58$  pct pds Zn ( $\eta_4/\eta_8 \geq +4$ ), le minimum apparaît pour  $\phi = 0$  et  $\phi = 45$  deg, respectivement. Quand  $C_0$  est légèrement supérieur à 25 pct pds Zn ou inférieur à 58 pct pds Zn, ces minima deviennent des maxima locaux.

que la densité évolue avec la distance au refroidisseur.

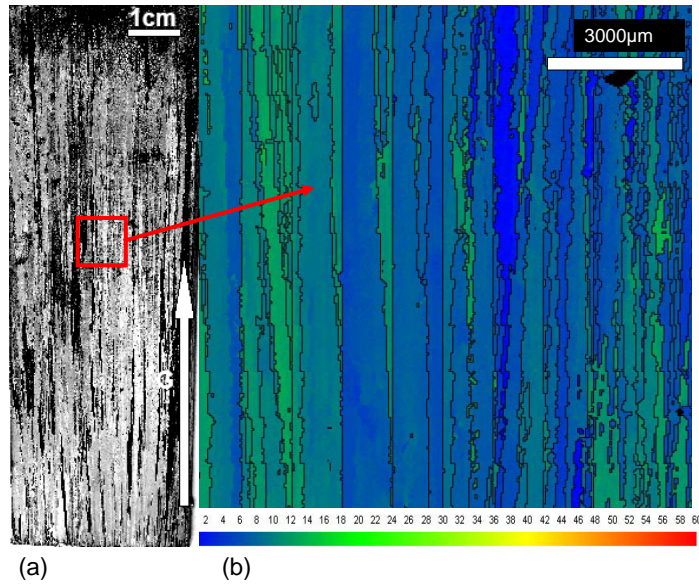
Cette observation a déjà été faite pour des dendrites  $\langle 110 \rangle$  dans des alliages Al-Mg [2], contrastant avec la compétition qui se produit normalement pour des échantillons dendritiques de type  $\langle 100 \rangle$  [4]. La carte de texture EBSD de la figure 4.7-b nous indique une relative faible compétition entre les grains. Cependant, après une certaine distance, la texture des grains n'est plus aléatoire. Sur cette figure, l'échelle de couleurs correspond à la désorientation entre le gradient thermique  $G$  (vertical) et la direction  $\langle 210 \rangle$  la plus proche de chaque grain. Comme on peut le remarquer, la couleur dominante des grains est le bleu ou le vert, indiquant que la plupart des grains ont une direction  $\langle 210 \rangle$  à 6 ou 8 deg. du gradient thermique<sup>1</sup>.

Cependant, la microstructure ne correspond pas à des seaweeds orientées aléatoirement et sont plus proches des structures de doublons orientés observés par Akamatsu *et al.* [73]

<sup>1</sup>Le fait que les directions  $\langle 210 \rangle$  ne soient pas précisément alignées avec le gradient thermique  $G$  est induit par l'angle azimuthal  $\phi$ . Comme montré en exemple dans la référence [4], la probabilité d'avoir une direction  $\langle hkl \rangle$  alignée le long d'une direction varie selon un  $\sin(\theta)$  pour des petites valeurs de  $\theta$ . La sélection des grains durant la croissance colonnaire élimine les grains ayant une valeur de  $\theta$  élevée entre la direction de croissance  $\langle hkl \rangle$  et le gradient thermique  $G$ . A partir d'une certaine distance de la surface de germination, les grains ayant survécu possèdent une direction  $\langle hkl \rangle$  proche de  $G$  mais toujours avec une certaine distribution en  $\sin(\theta)$ .



**FIG. 4.6:** Microstructures observées dans des coupes longitudinales, pour des compositions (a) Al-35 pct pds Zn BS et (b) Al-55 pct pds Zn DS, montrant des morphologies de type seaweed.



**FIG. 4.7:** Coupe longitudinale d'un échantillon Al-35 pct pds Zn, (a) structure macroscopique des grains et (b) cartographie de texture EBSD. L'échelle de couleurs correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique  $G$ ) et la direction  $\langle 210 \rangle$  la plus proche.

dans les systèmes organiques. Une structure similaire a été observée dans la zone de fin de transition des directions de croissance, pour un échantillon Al-55 pct poids de zinc (Figure 4.6-b). Cependant, quelques dendrites sont observées sporadiquement dans cet échantillon, probablement dues à la plus grande anisotropie de la raideur aux fortes compositions (Figure 4.5). Globalement, la texture correspond à la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$  pour cette composition.

Enfin pour conclure ce paragraphe sur cette transition des directions de croissance dendritique, Haximali et Karma [38] ont reproduit cette transition de la direction  $\langle 100 \rangle$  à  $\langle 110 \rangle$  par simulation en champ de phase, mais avec simplement deux termes dans le développement de l'expression de  $\gamma_{sl}$  (éq. 2.8). En effet, ces auteurs se sont basés sur des calculs de dynamique moléculaire (DM) qui indiquent que le terme de troisième ordre ( $\varepsilon_8$ ) est très faible pour les métaux purs.

Cependant, aucun calcul de DM n'a été réalisé pour des alliages, spécialement pour des cas où les éléments du solvant et du soluté ont respectivement une structure cfc et hc. L'analyse faite ici tient compte du troisième ordre dans le développement de  $\gamma_{sl}$  et considère la raideur et la courbure dans le plan (001). De cette analyse, il est possible de revenir à des valeurs de  $\eta_4$  et  $\eta_8$  par la raideur de l'interface dans un plan (001). Nous n'avons pas relié ces deux paramètres aux  $\varepsilon_i$  pour deux raisons. Tout d'abord, il n'est pas possible de déduire les trois paramètres  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_6$  et  $\varepsilon_8$  uniquement à partir des  $\eta_4$  et  $\eta_8$ . Ensuite, on doit se rappeler que deux suppositions ont été faites : les dendrites croissent selon les convexités de la forme d'équilibre du cristal, d'une part, et ces convexités sont données par la raideur moyenne et non pas directement par les relations d'Herring. Ce dernier point est le plus important et plus de recherches doivent être faites afin de déterminer la forme d'équilibre à partir de l'équation (2.8).

Cette analyse doit être considérée avec attention en n'omettant pas ces suppositions, mais dans tous les cas, les résultats expérimentaux démontrent qu'une transition de croissance des dendrites des directions  $\langle 100 \rangle$  à  $\langle 110 \rangle$  basée sur le changement de l'anisotropie  $\gamma_{sl}$  est possible pour l'alliage Al-Zn.

Les analyses des structures de solidification développées dans des échantillons d'Al-Zn, obtenues par solidification directionnelle et Bridgman sur un large domaine de concentration, ont apporté des réponses et des confirmations telles que :

- L'aluminium a une faible anisotropie de l'énergie interfaciale en comparaison à d'autres métaux tels que le nickel ou le zinc. Lorsque qu'on ajoute du zinc dans l'aluminium, une transition entre les directions de croissance  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  s'opère entre 25 et 60 pct pds de zinc. En dessous de 25 pct pds de zinc, les dendrites croissent selon  $\langle 100 \rangle$  et au dessus de 60 pct pds de zinc selon  $\langle 110 \rangle$ .
- La transition d'orientation ne semble pas dépendre de la cinétique de croissance puisque dans les deux types de méthodes de solidification (DS) et (BS), en tous cas dans l'intervalle  $67\mu\text{m/s}$  à  $3\text{ mm/s}$ , les mêmes directions de croissance sont observées. Malgré le fait

que le taux de refroidissement ne diffère que d'un facteur 2.5, la vitesse de croissance diffère d'un ordre de grandeur. Ceci élimine probablement une possible compétition entre l'anisotropie de l'attachement cinétique et l'anisotropie de l'énergie interfaciale.

- Malgré le fait que le changement des directions de croissance dendritique n'a été analysé qu'en deux dimensions (plan (001)), il a été possible d'analyser les résultats comme une variation linéaire des termes de quatrième et huitième ordre de développement de la raideur moyenne de l'énergie interfaciale solide-liquide et ce, en fonction de la concentration en zinc.
- Près du début et de la fin de la transition de l'orientation des directions de croissance, on a pu montrer que le minimum de la raideur de l'interface est caractérisé par une dérivée seconde également nulle. Ceci serait une explication pour des structures de type "seaweed" observées au lieu de dendrites conventionnelles pour ces compositions.

A noter que les calculs de champ de phase avec seulement les termes  $\varepsilon_4$  et  $\varepsilon_8$  reproduisent la DOT, mais pas la formation de seaweed texturés.

## 4.2 Dendrites hypo- et hyper- eutectiques

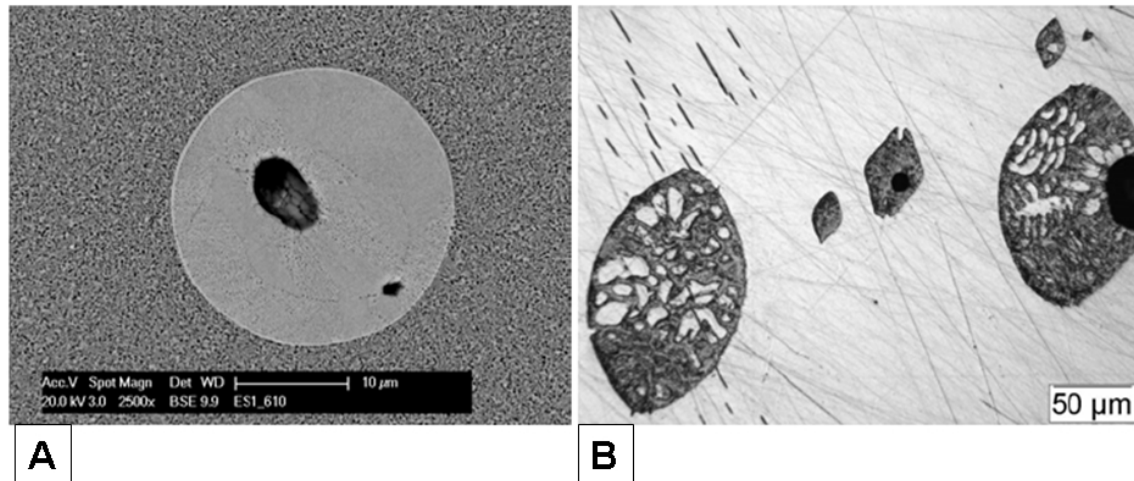
Nous avons vu que l'aluminium possède une anisotropie de l'énergie interfaciale,  $\gamma_{sl}$ , très faible de l'ordre de 1 pct [27]. Cette valeur est bien plus élevée pour le zinc hcp, environ 30 pct entre l'axe  $c$  et le plan basal [34] et entraîne la croissance des dendrites le long des directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Des dendrites  $\langle 0001 \rangle$  de Zn-Al peuvent également croître, mais avec une vitesse de croissance moitié moins rapide que les dendrites  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  [15].

Nous avons également observé une transition continue des directions de croissance des directions  $\langle 100 \rangle$  à  $\langle 110 \rangle$ , au fur et à mesure que la concentration en zinc augmente de 5 pct à 90 pct [5]. Cette évolution, que nous avons appelée "Transition de l'Orientation Dendritique" (TOD, ou encore Dendrite Orientation Transition DOT en anglais), se produit entre 25 et 60 pct pds Zn. Ce changement de direction de croissance a été interprété comme étant dû à la modification de l'énergie interfaciale solide liquide,  $\gamma_{sl}(C_0)$ , de l'aluminium lorsque la concentration en zinc augmente.

Puisque le zinc influence la croissance des dendrites d'aluminium, la question que l'on pourrait se poser est : est-il possible d'influencer la croissance des dendrites de zinc lorsque nous ajoutons de l'aluminium comme élément d'alliage ? Et ainsi faire croître les dendrites de zinc le long des directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , i.e., l'équivalent de la direction  $\langle 110 \rangle$  dans le système cfc, au lieu des directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  ? Cette question peut paraître absurde si l'on considère la forte anisotropie  $\gamma_{sl}$  du zinc. Cependant, il faut réaliser que les 30 pct d'anisotropie mentionnés auparavant ne sont obtenus qu'entre l'axe  $c$  et le plan basal.

Récemment, l'anisotropie pour deux compositions hypo- et hyper- eutectiques ont été mesurées au sein du LSMX par J. Friedli. Tout d'abord cette anisotropie a été mesurée proche de la limite de solubilité et révèle ainsi l'influence du zinc. Comme on peut l'observer

sur la figure 4.8-A, la forme d'équilibre de la goutte d'Al-Zn n'est pas parfaitement sphérique et quelques convexités sont présentes mais pour que autant la valeur de l'anisotropie soit inférieure à 1%. Des mesures similaires sont en cours de l'autre coté du plateau eutectique (Zn-Al) (Fig. 4.8-B). L'axe  $c$  est quasiment dans le plan de la section et l'anisotropie est clairement visible (en cours de mesure).

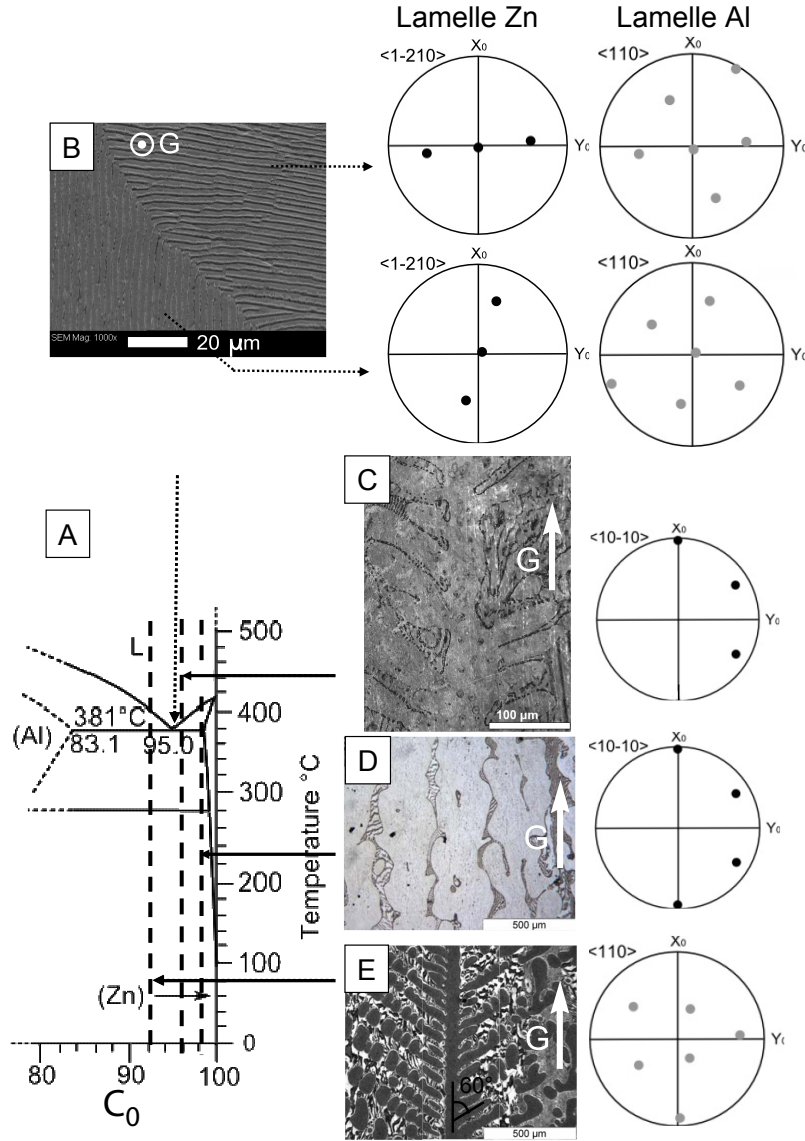


**FIG. 4.8:** Forme d'équilibre d'une gouttelette de liquide dans : (A) un alliage Al-82 pct pds Zn (B) un alliage Al-96 pct pds Zn (obtenue par J. Friedli (LSMX)).

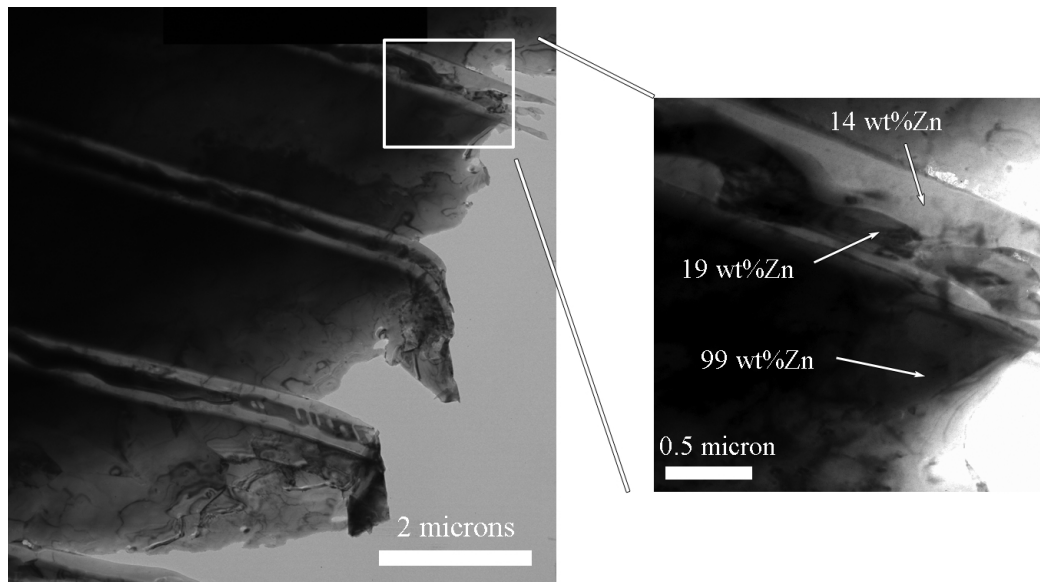
Afin de vérifier cela trois différents alliages ont été préparés : un alliage hypoeutectique (Al-92 pct pds Zn) et deux alliages hypereutectiques (Al-96 et 98 pct pds Zn). Ces compositions sont indiquées en lignes traitillées sur le diagramme de phase de la figure 4.9-(A). Les échantillons ont été obtenus par solidification Bridgman à une vitesse de solidification de  $0.67 \mu\text{m s}^{-1}$ . La vitesse est 10 fois plus faible que celle imposée dans les essais présentés dans la section 4.1. En effet, Sémoroz *et al.* [15] ont montré qu'une trop forte vitesse dans les alliages hypereutectiques induit la formation de grains équiaxes, à moins que l'on ajoute des éléments tels que Pb, Bi ou Sb qui semblent contaminer les sites de germination.

Analysons dans un premier temps l'eutectique interdendritique. La figure 4.9-(B) présente deux grains eutectiques, chacun constitué de lamelles d'Al (en gris foncé) et de Zn (en gris clair). La distance interlamellaire de l'eutectique régulier est de  $2.4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ . Si on applique la loi des leviers sur le diagramme de phase, on obtient une fraction volumique d'Al de 0.21, alors que les observations métallographiques nous donnent une valeur de 0.12. En fait, la transformation monotectoïde se produit également dans les lamelles d'Al, transformant partiellement cette phase en Zn et diminue donc la proportion de phase cfc. Singh *et al.* [114] ont montré que l'excès de Zn qui précipite représente 15 pct du volume total de Zn, dont la moitié précipite à l'interface des lamelles et l'autre au centre des lamelles d'Al. La figure 4.10 montre ce phénomène de précipitation de Zn au centre des lamelles d'Al par microscopie électronique à transmission (MET) et analyse EDX des profils de concentrations.

Les figures de pôles obtenues pour les lamelles cfc et hcp des deux grains sont présentées



**FIG. 4.9:** (A) Diagramme de phase Al-Zn représenté du côté riche en zinc. Les lignes traitillées montrent les trois compositions étudiées en (C) (D) et (E). (B) Image d'une coupe transverse en MEB de deux grains eutectiques. Les figures de pôle associées sont montrées à droite et ce, pour chaque phase (cfc et hcp) dans les deux grains. Micrographies en sections longitudinales observées dans un alliage (C) Al-96 pct pds Zn (MEB) et (D) Al-98 pct pds Zn (microscopie optique) et (E) Al-92 pct pds Zn. Pour les figures (C) et (D), les figures de pôle  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  correspondant aux dendrites de Zn hcp, alors que pour la figure (E), la figure de pôle  $\langle 110 \rangle$  est représentée pour les dendrites d'Al cfc. La vitesse de croissance est de  $0.67 \mu\text{m s}^{-1}$ ; le gradient thermique est de  $40 \text{ K.cm}^{-1}$



**FIG. 4.10:** Image MET de l'eutectique Al-Zn. On voit clairement que le Zn a précipité au centre des lamelles d'aluminium. Les analyses EDX des différentes zones intéressantes sont annotées sur l'image de droite.

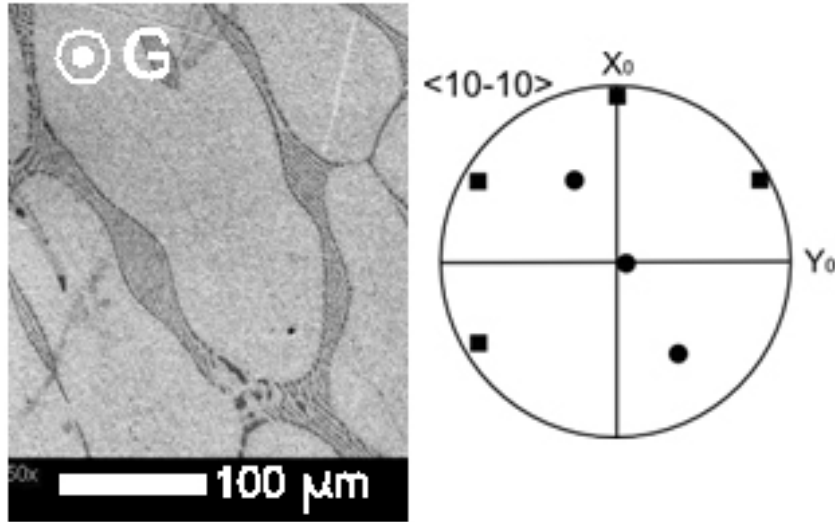
également sur la figure 4.9-(B). Comme on peut le remarquer, une relation d'orientation apparaît clairement entre les deux phases dans les deux grains :

$$\begin{aligned} &\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\text{hcp}} // \langle 110 \rangle_{\text{fcc}} \\ &\{0001\}_{\text{hcp}} // \{111\}_{\text{fcc}} \end{aligned}$$

Cette relation cristallographique, qui correspond aux plans et directions denses dans les deux phases hcp et fcc, provient de la première étape de germination de la seconde phase sur la première. D'autre part, les interfaces entre les lamelles de Zn et d'Al ne correspondent pas exactement aux plans denses, comme on peut le remarquer sur la micrographie : il y a 10 deg. par rapport au plan basal ou le plan (111), *i.e.*, les interfaces sont incohérents. Pendant la croissance, cet eutectique régulier a la liberté d'adapter les interfaces en fonction des conditions thermiques tout en conservant les relations cristallographiques de base. Ces observations métallographiques confirment les études faites précédemment dans [114–116].

Deux coupes longitudinales d'alliages hypereutectiques sont présentées sur la figure 4.9-(C) et 4.9-(D) avec les figures de pôle  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  correspondantes. Les axes des coupes métallographiques et des figures de pôles sont identiques, *i.e.*, la normale à la coupe se trouve au centre de la figure de pôle. Comme on peut le remarquer, les deux coupes sont à 10 deg. du plan basal. Mais plus important, la direction de croissance des troncs de dendrites pour les deux échantillons est  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , comme indiqué par le point à côté de la légende  $X_0$  sur la figure de pôle. Cette direction de croissance est la même que celle mesurée par Sémoroz *et al.* [15] dans les alliages de zinc à différentes concentrations et par Quiroga *et al.* [117]

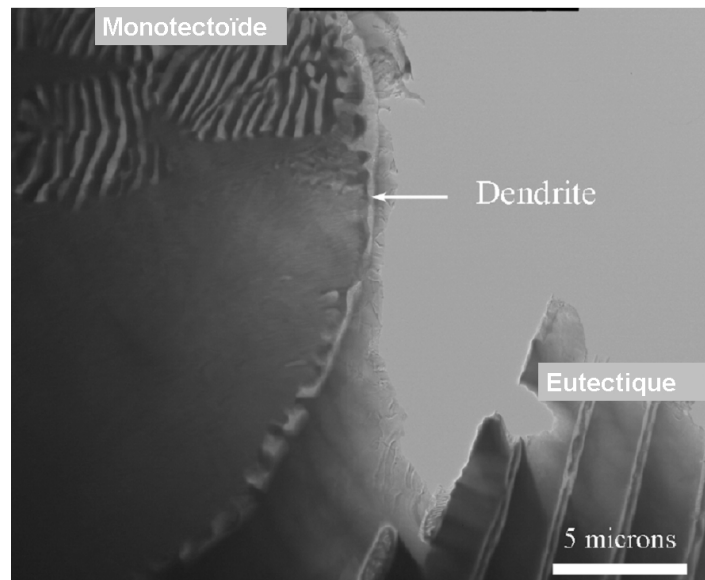




**FIG. 4.11:** Photo MEB d'une coupe transversale d'un alliage hypereutectique Al-98 pct pds Zn montrant le tronc d'une dendrite de zinc et sa figure de pôle  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  associées, mesuré en son centre et montrant les deux jeux de directions possibles (points et carrés).

dans un Zn-0.2 pct pds Al. Cela semble donc confirmer que l'aluminium ne modifie pas la direction de croissance des dendrites de Zn dans le plan basal et reste donc  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Les bras de dendrites secondaires dans l'échantillon Al-96 pct pds Zn sont très bien développés le long de la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (Fig. 4.9-(C)), *i.e.*, à 60 deg. des troncs primaires, alors que les dendrites Al-98 pct pds Zn semblent beaucoup plus de type cellulaire (Fig. 4.9-(D)). Cet état de fait est probablement dû à l'influence de l'intervalle de solidification  $\Delta T_0(C_0)$ , plutôt qu'à l'influence d'un changement d'énergie interfaciale,  $\gamma_{sl}$ , dans le plan basal (*i.e.* la contribution des harmoniques sphériques  $\epsilon_6^6(Y_6^6 + Y_6^{-6})$  dans le développement de  $\gamma_{sl}$ ). En effet, dans l'échantillon Al-98 pct pds Zn, l'intervalle de solidification est de 50 K et la limite de la surfusion constitutionnelle,  $v_c = GD_\ell/\Delta T_0$ , où  $D_\ell$  est le coefficient de diffusion dans le liquide, est d'environ  $0.25 \mu\text{m/s}$ . Cette valeur est très proche de la valeur de vitesse de solidification imposée de  $0.67 \mu\text{m/s}$  et donc, la structure s'apparente plus à une structure de type cellulaire. Néanmoins, on ne peut pas parler à proprement dit de cellules, puisque les troncs primaires croissent selon une direction cristallographique préférentielle. Dans le but d'obtenir la valeur quantitative du terme  $\epsilon_6^6$ , des mesures expérimentales ont été faites par J. Friedli au sein du laboratoire (voir figure 4.8), elles montrent que  $\epsilon_6^6 < 1\%$ .

Une coupe transversale d'un échantillon d'Al-98 pct pds Zn est présentée sur la figure 4.11. La dendrite semble très allongée dans le plan basal, mais ne présente pas de bras secondaires très développés. L'espacement des bras primaires, mesuré dans cette échantillon en coupe transversale, est très anisotrope à cause de la différence de taux de croissance entre un bras de direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  et de direction  $\langle 0001 \rangle$ .



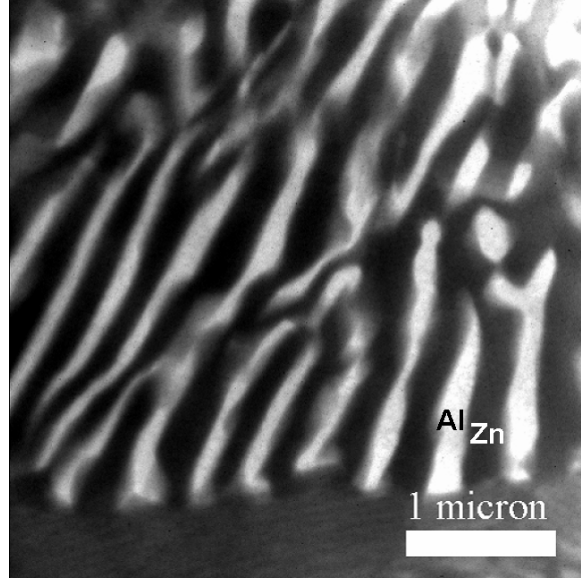
**FIG. 4.12:** Image MET de la coupe transversale de l'échantillon Al-92 pct pds de Zn. Une réaction monotectoïde s'opère dans la dendrite (partie gauche de l'image).

Cette valeur est d'environ  $260\ \mu\text{m}$  le long du plan basal et seulement de  $100\ \mu\text{m}$  entre deux rangées successives de dendrites le long de l'axe  $c$ . Dans la figure de pôle correspondant à la micrographie sur la figure 4.11, deux orientations sont mesurées localement dans une même dendrite pour un point de scan du faisceau d'électrons donné, ce qui est très surprenant ! Les points circulaires correspondent à la mesure d'orientation obtenue dans le cas de la coupe longitudinale 4.9, *i.e.*, la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  du tronc primaire correspondant à la normale à la section transverse, soit la direction du gradient thermique  $G$ . L'axe  $c$  des points carrés montré sur la figure est à  $90\ \text{deg.}$  de cette orientation et correspond probablement à des domaines de micro-maclage induits par la préparation de l'échantillon (en particulier le polissage).

Dans l'échantillon hypoeutectique, les dendrites d'Al subissent une transformation monotectoïde (Fig. 4.12) :  $\alpha \longrightarrow \alpha' + \beta$ . Des observations par microscopie électronique à transmission (MET) montrent que cette transformation à l'état solide crée un réarrangement cristallographique sous forme d'une structure lamellaire (Fig. 4.13).

L'espace interlamellaire est variable, dépendant de la zone observée, mais en général inférieur à  $1\ \mu\text{m}$ . De par cette structure lamellaire, le signal EBSD est très mauvais, mais quelques points peuvent tout de même être indexés. De la manière que pour l'alliage Al-90 pct pds Zn [5] on remarque sur la figure 4.9-(E) que la dendrite d'Al de l'alliage hypoeutectique (Al-92 pct pds Zn) croît le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  (point gris en bas). Ce résultat est confirmé par l'observation métallographique, malgré le fait que les bras secondaires ne sont pas totalement contenus dans le plan de coupe de la micrographie (vu l'aspect fragmenté des bras) ; un angle de  $60\ \text{deg.}$  avec le tronc primaire est observé.

En conclusion, le zinc influence la direction de croissance des dendrites cfc d'aluminium, de  $\langle 100 \rangle$  à  $\langle 110 \rangle$ , alors que dans la partie hypereutectique, l'aluminium n'influence pas la



**FIG. 4.13:** Image MET du monotectoïde primaire dans une dendrite d'Al (Al-92 pct pds Zn).

direction de croissance des dendrites hcp de zinc ( $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ), ceci malgré un très faible terme  $\epsilon_6^6$ .

### 4.3 Paramètres microstructuraux

Les distances caractéristiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  ont été mesurées et comparées aux valeurs théoriques déduites de l'équation (2.57) pour déterminer  $\lambda_1$  et de l'équation 2.58 pour  $\lambda_2$ . Les mesures de  $\lambda_1$  ont été effectuées en mesurant l'espace entre les troncs primaires dans une coupe transversale au gradient thermique  $G$ . Dans une telle coupe, les troncs de dendrites sont bien plus visibles et il n'y a pas d'effet stéréologique comme dans une coupe longitudinale. La mesure des bras secondaires des dendrites doit se prendre près du tronc primaire et ce en coupe longitudinale. En effet, pour pouvoir relier ces mesures à une loi de maturation, il est nécessaire de prendre en compte tous les bras secondaires ayant participé à ce phénomène. La mesure de bras secondaires loin du tronc reflète plus la croissance compétitive ayant lieu proche de la pointe.

Pour une structure seaweed, bien plus compliquée à caractériser puisqu'il n'y a pas présence de bras primaires et secondaires proprement dit, la méthode utilisée est celle des "mean intercept". Pour ce faire, il suffit de tracer une droite aléatoirement sur la micrographie et de compter le nombre de fois que cette droite intercepte une interface. Ensuite, il reste à diviser la longueur de la droite par le nombre d'interfaces et de multiplier cette grandeur par deux. En effet, deux interfaces correspondent à une seule longueur caractéristique.

Enfin l'angle entre les troncs primaires de la dendrite et les bras secondaires a également été mesuré. Cette mesure permettra de mettre en évidence les orientations de croissance.

Composition [pct pds Zn]	Mesures expérimentales			Mesures théoriques		
	$\lambda_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	Angle [rad]	$\lambda_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	Angle [rad]
10	$288 \pm 22$	$40 \pm 2$	1.57	320	43	$1.46 \pm 0.2$
50	$262 \pm 35$	$38 \pm 3$	$1.07 \pm 0.04$   $1.17 \pm 0.04$	257	45	1.09   1.18
55	$46 \pm 11$			416	45	
90	$329 \pm 18$	$32 \pm 12$	$1.03 \pm 0.02$	339	29	1.04

**FIG. 4.14:** Résultats expérimentaux et calculs théoriques des paramètres dendritiques microstructuraux  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  pour les échantillons obtenus par solidification directionnelle (les cases en noires correspondent aux structures de types seaweed).

Composition [pct pds Zn]	Mesures expérimentales			Mesures théoriques		
	$\lambda_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	Angle [rad]	$\lambda_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	Angle [rad]
30	$79 \pm 12$			403	62	
35	$161 \pm 24$			390	65	
50	$272 \pm 58$	$43 \pm 6$	$1.07 \pm 0.04$   $1.17 \pm 0.04$	323	65	1.09   1.18
55	$96 \pm 16$			297	64	
90	$218 \pm 18$	$46 \pm 12$	$1.04 \pm 0.02$	235	41	1.04

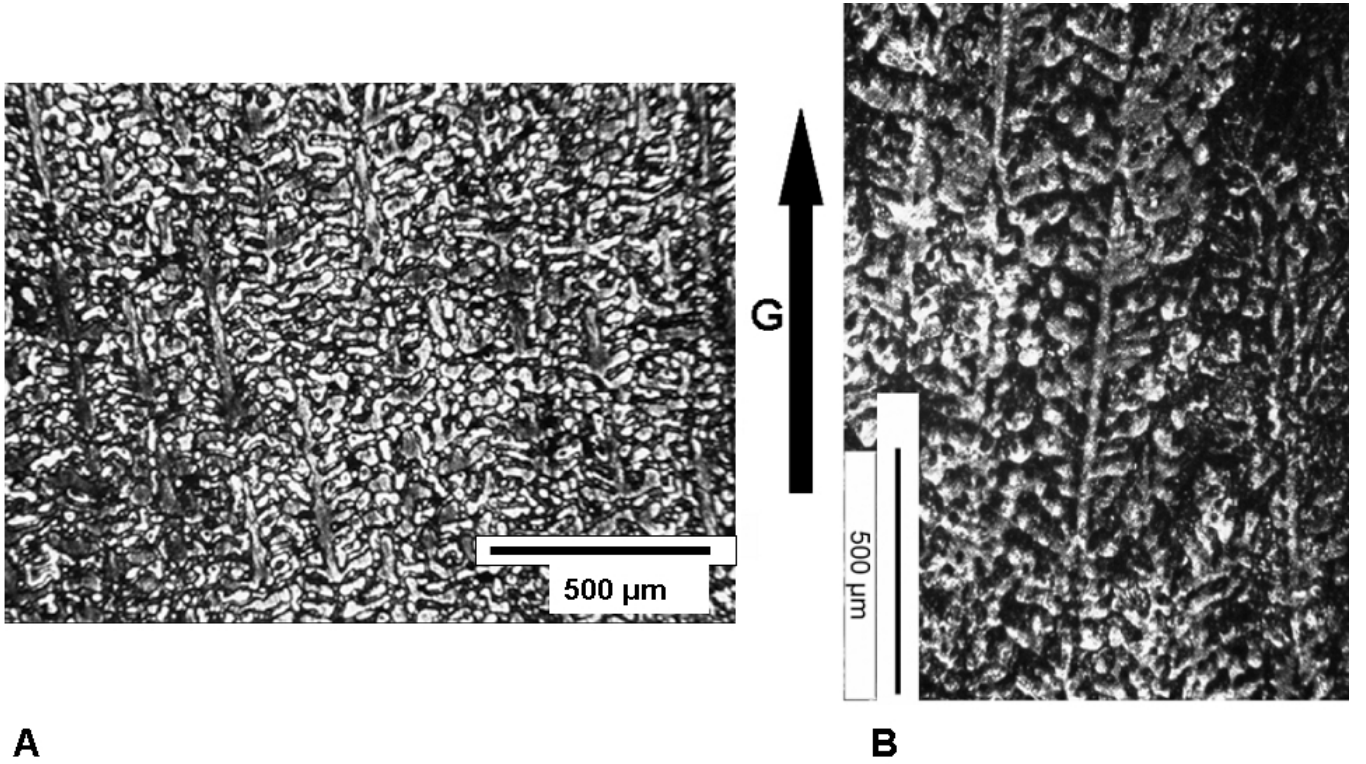
**FIG. 4.15:** Résultats expérimentaux et calculs théoriques des paramètres dendritiques microstructuraux  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  pour les échantillons obtenus par solidification Bridgman (les cases en noir correspondent aux structures de types seaweed).

Les résultats expérimentaux pour les échantillons DS et BS sont présentés dans les tableaux 4.14 et 4.15, respectivement.

Au regard des résultats concernant les mesures de  $\lambda_1$ , on peut remarquer qu'il existe une grande différence entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques. Néanmoins, pour la composition Al-90 pct pds Zn en solidification directionnelle, ces valeurs sont très proches, d'une part parce que l'on est sûr d'atteindre l'eutectique et de plus, les paramètres  $m$  et  $k$  sont relativement constants dans cette zone, et les conditions de solidification sont très bien connues et mesurées. Alors que pour les essais en solidification Bridgman, l'écart est un peu plus conséquent, probablement à cause du fait que les mesures ont été majoritairement réalisées sur le bord de l'échantillon, la zone dendritique à coeur étant difficilement exploitable. De plus les mesures ont été réalisées sur des coupes longitudinales, et non transversales, induisant ainsi un effet stéréologique.

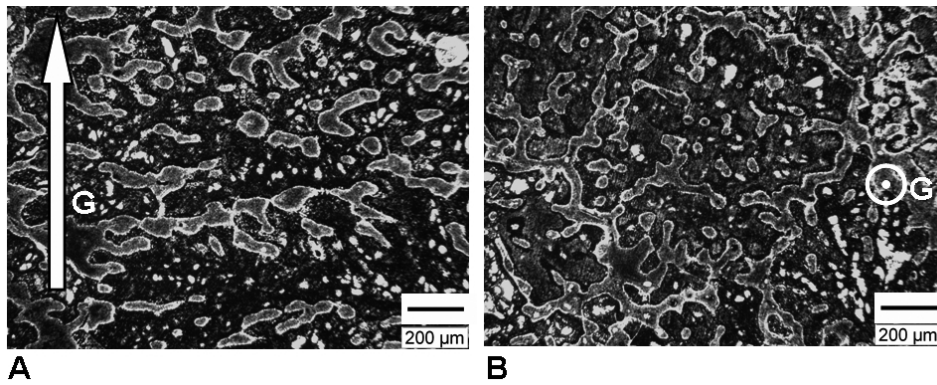
En ce qui concerne la distance entre les bras secondaires des dendrites, les valeurs expérimentales sont plus proches des valeurs théoriques. En effet cette mesure est plus facile à effectuer, une seule dendrite pouvant suffire à mesurer 10 à 15 espacements entre bras secondaires. Le temps de solidification étant plus important pour la solidification Bridgman, les espacements secondaires sont plus grands que pour les mêmes échantillons DS. On constate en effet sur la figure 4.16 que la microstructure est plus grossière avec une solidification Bridgman.

Concernant la structure seaweed, d'un point de vue dimensionnel, on remarque que la



**FIG. 4.16:** Comparaison entre une structure  $\langle 320 \rangle$  d'un alliage Al-50 pct pds Zn en (A) solidification directionnelle et (B) Bridgman (coupes longitudinales).

longueur obtenue avec la méthode du mean intercept est relativement proche d'une longueur théorique entre bras secondaires ou située entre les valeurs  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Cela laisse à penser qu'un phénomène de maturation fait également évoluer cette morphologie particulière. De plus, pour une composition Al-35 pct pds Zn, des coupes transversales et longitudinales ont été effectuées, et les mesures de mean intercept caractéristique ne diffèrent que de  $1 \mu\text{m}$  (voir Fig. 4.17). Il semblerait alors que la texture seaweed est relativement homogène et croît de manière isotrope.



**FIG. 4.17:** Comparaison entre une structure  $\langle 320 \rangle$  d'un alliage Al-35 pct pds Zn en solidification Bridgman en (A) coupe longitudinale et (B) transversale.

Paramètre	Valeur
$m_{Al}$ [118]	-5.89 [°K/ <i>pds</i> %]
$m_{Zn}$ [118]	6.69 [°K/ <i>pds</i> %]
$k_{Al}$ [118]	0.88
$k_{Zn}$ [118]	1.03
$\Delta T_{0Al}$ [118]	25 [°K]
$\Delta T_{0Zn}$ [118]	10 [°K]
$\Gamma_{Al}$ [119]	$9.0 \cdot 10^{-8}$ [mK]
$\Gamma_{Zn}$ [119]	$1.1 \cdot 10^{-7}$ [mK]
$\theta$ [119]	80°
$D_l$ [120]	$8.28 \cdot 10^{-9}$ [ $m^2/s$ ]
V	$6.7 \cdot 10^{-6}$ [m/s]
G	$4 \cdot 10^3$ [°K/m]

**FIG. 4.18:** Valeurs utilisées pour les calculs des paramètres microstructuraux.

De la même manière, des mesures des paramètres dendritiques d'Al et de Zn proches de l'eutectique, ainsi que des espacements  $\lambda_e$  des lamelles de l'eutectique ont été réalisées sur les observations en MO fig. 4.9(C-D-E) et TEM fig. 4.10.

Les fractions volumiques des deux phases dans les lamelles d'eutectiques ( $f_{Al}$  et  $f_{Zn}$ ) ont également été mesurées. Tous les paramètres nécessaires à la détermination de ces valeurs sont répertoriés dans le tableau 4.18.

La loi expérimentale déterminée par Liu *et al.* [121] donne la relation suivante  $\lambda V^{1/2} = 7.1 \pm 0.8 \mu m^{3/2}/s^{1/2}$  pour l'eutectique Al-Zn. Appliquée à notre alliage, nous obtenons un espacement interlamellaire de  $2.7 \mu m$  pour la vitesse de solidification  $6.7 \mu m/s$ . La valeur mesurée est en accord avec le modèle théorique (voir tableau 4.2).

On remarque cependant que les fractions volumiques déterminées à partir du diagramme de phase sont en désaccord avec les valeurs mesurées (plus faibles). La solubilité du Zn dans la phase Al est bien plus grande à la température eutectique (83.1 pct pds Zn) qu'à la température ambiante ( $\sim 1$  pct pds Zn).

On a donc un phénomène de dissolution à l'état solide, le Zn ayant tendance à précipiter dans les lamelles d'Al et ainsi à affiner celles-ci. Singh *et al.* [114] mentionnent que le Zn peut aussi précipiter au centre des lamelles d'Al. Ce phénomène a été confirmé par les observations TEM (Fig. 4.10). L'excès de zinc qui a précipité représente 15 % du volume total de Zn, dont la moitié à précipité au centre des lamelles d'Al et l'autre moitié à l'interface des lamelles d'Al et de Zn [114].

Enfin, les mesures expérimentales des espacements des bras primaires et secondaires sont en accord avec les prévisions théoriques. La méthode de mesure appliquée est identique à celle utilisée pour les dendrites hypo-eutectiques entre 5 et 90 pct pds Zn, *i.e.* mesures proches

du tronc primaire pour la distance entre bras secondaires.

Valeurs mesurées			Valeurs calculées		
	Al-92Zn	Al-96Zn		Al-92Zn	Al-96Zn
$\lambda$ [ $\mu m$ ]	$2.1 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.5$	$\lambda$ [ $\mu m$ ] eq. (2.67)	2.63	
$\lambda_1$ [ $\mu m$ ]	$460 \pm 30$	$350 \pm 40$	$\lambda_1$ [ $\mu m$ ] eq. (2.57)	511	409
$\lambda_2$ [ $\mu m$ ]	$55 \pm 8$	$41 \pm 5$	$\lambda_2$ [ $\mu m$ ] eq. (2.58)	32	48
$f_{Al}$	0.12		$f_{Al}(volumique)$ [118]	0.24	
$f_{Zn}$	0.88		$f_{Zn}(volumique)$ [118]	0.76	

**TAB. 4.2:** Valeurs caractéristiques des paramètres microstructuraux obtenus par solidification Bridgman (gauche) et valeurs théoriques calculées (droite), pour des échantillons hypo- et hypereutectiques solidifiés à  $6.7\mu m/s$ .

## 4.4 Texture et phénomène de compétition de croissance

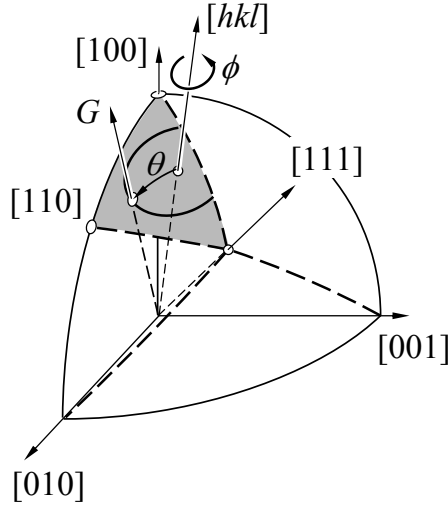
Contrairement aux structures de type cellulaire pour lesquelles la direction de croissance est principalement opposée au flux de chaleur, les dendrites croissent selon des directions préférentielles, comme nous l'avons vu dans l'introduction et dans ce chapitre. Pour des alliages métalliques qui solidifient à de faibles taux de croissance, ces directions sont imposées par l'anisotropie de l'énergie interfaciale,  $\gamma_{sl}$ . Si l'on considère que les dendrites sont initiées à partir des maxima des rayons de courbure de la forme d'équilibre et que l'on suppose que ces directions préférentielles sont données par  $\langle hkl \rangle$ , en général, on peut obtenir 48 directions de croissance possibles, réduites à 24 si  $l = 0$  (*i.e.*,  $\langle hk0 \rangle$ ), à 12 si  $l = 0$  et  $h = k$  (*i.e.*,  $\langle 110 \rangle$ ), et 6 si  $k = l = 0$  (*i.e.*,  $\langle 100 \rangle$ ). De plus étant donné que les germes sont formés sur la surface de la plaque inférieure du moule en acier de manière aléatoire, on doit alors considérer la direction  $\langle hkl \rangle$  la plus proche du gradient thermique  $G$  et ce, afin d'observer comment évolue le mécanisme de compétition de croissance des grains. Ceci est l'objet de la présente section.

Comme Gandin *et al.* l'ont déjà démontré pour une direction de croissance  $\langle 100 \rangle$  [4], il est nécessaire de considérer le triangle unitaire formé par les directions  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$  (voir Fig. 4.19). Dans ce triangle, il existe une unique direction  $[hkl]$ , représentée par un point. Nous devons ensuite calculer la probabilité  $dp_{hkl}(\theta)$  de trouver le gradient thermique  $\mathbf{G} = \nabla T$  à un angle  $[\theta, \theta + d\theta]$  de la direction  $[hkl]$ . Dans la surface unitaire, la fonction  $p'_{hkl}(\theta) = dp_{hkl}(\theta)/d\theta$  est donnée par la longueur de l'arc de cercle du cône d'axe  $[hkl]$  et d'ouverture  $\theta$  (désigné ci-après par "cône  $\theta_{hkl}$ "), contenu dans le triangle unitaire et divisé par la surface de ce triangle unitaire, *i.e.*,  $\pi/12$ . Cette probabilité est calculée plus en détails en annexe du mémoire et est comparée ici avec les mesures statistiques d'orientation par mesures EBSD des échantillons proches de la "chill zone".

Notons que  $p'_{hkl}(\theta)$  varie entre 0 et un maximum  $\theta_{max} \leq \arccos(1/\sqrt{3})$  (l'égalité étant vérifiée lorsque  $[hkl] = [100]$  ou  $[111]$ ). Proche de  $\theta = 0$ , la distribution  $p'_{hkl}(\theta)$  varie comme  $\sin(\theta)$ . Cependant, pour une direction proche du centre du triangle unitaire, la distribution varie en  $(24 \sin(\theta))^{-1}$ , lorsque l'angle  $\phi$  varie entre 0 et  $2\pi$ . Pour une direction de croissance  $[hk0]$ , la direction varie en  $(12 \sin(\theta))^{-1}$  si  $h \neq k$ , en  $(6 \sin(\theta))^{-1}$  si  $h = k = 1$  et en  $(3 \sin(\theta))^{-1}$  si  $h = 1$  et  $k = l = 0$ . On retrouve alors les facteurs de multiplicité des directions (48 : 24 : 12 : 6 pour respectivement les directions  $\langle hkl \rangle$  :  $\langle hk0 \rangle$  :  $\langle 110 \rangle$  :  $\langle 100 \rangle$ ). En résumé, la distribution  $p'_{hkl}(\theta)$  varie entre 0 et  $\theta_{max}$  donné par l'angle maximal entre la direction  $[hkl]$  et les trois sommets du triangle unitaire. La distribution atteint une valeur maximale pour un angle  $\theta_{optimale}$  correspondant au maximum de la longueur de l'arc de cercle intersecté par le cône  $\theta_{hkl}$  avec la sphère unité et contenu dans le triangle unitaire.

En conditions stationnaires, les troncs de dendrites  $\langle hkl \rangle$ , qui sont désorientés d'un angle  $\theta$  par rapport au gradient thermique, ont une vitesse  $v_\theta = v_T / \cos(\theta)$ , où  $v_T$  est la vitesse de l'isotherme (du liquidus). Ainsi, la surfusion au niveau de la pointe de dendrite  $\Delta T(v_\theta)$  est





**FIG. 4.19:** Représentation d'un octant de la sphère unité et du triangle unitaire délimité par les directions  $[100]$ - $[110]$ - $[111]$  (zone grisée). La probabilité  $p'_{hkl}(\theta)$  de trouver le gradient  $G$  avec un angle  $\theta$ , par rapport à une direction  $[hkl]$ , est donnée par la longueur de l'arc intersecté sur la sphère par un cône  $\theta_{hkl}$  d'angle d'ouverture  $\theta$  dans ce triangle, le tout normalisé par la surface  $(\pi/12)$  du triangle unitaire.

une fonction croissante de  $\theta$ .

Selon le mécanisme du minimum de surfusion mis en lumière par Walton et Chalmers [94], on s'attend à ce que le grain ayant la plus grande désorientation, *i.e.*, localisé proche de  $\theta_{max}$  dans la distribution  $p'_{hkl}(\theta)$ , soit éliminé en premier. Ainsi, au fur et à mesure de la compétition de croissance, la distribution  $p'_{hkl}(\theta)$  va s'affiner en direction de  $\theta = 0$  lorsque la distance au refroidisseur augmente. Ces évolutions sont présentées ci-après pour les échantillons dendritiques et “seaweeds”.

Des résultats obtenus sur les variations des directions de croissance des dendrites [5] ont été présentés dans la section 4.1. L'analyse de texture des échantillons DS présentée ci-dessous a confirmé les directions de croissance obtenues précédemment. Nous rappelons que par direction de croissance nous entendons celle des troncs primaires pour les dendrites conventionnelles, alors que pour les seaweeds, elle correspond à leur texture après que la compétition entre grains ait opéré.

Dans le but de caractériser clairement la compétition de croissance qui s'opère dans les échantillons, les résultats seront présentés en deux parties : tout d'abord l'évolution de la texture proprement dite, puis l'évolution de la densité de grains mesurée dans des sections transverses.

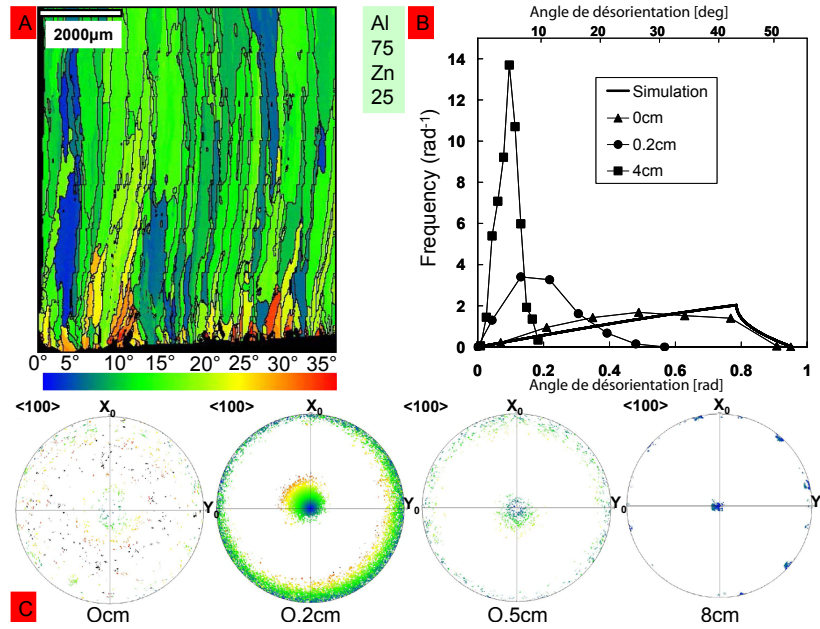
### 4.4.1 Texture

Pour chaque composition, les résultats EBSD sont présentés dans les figures 4.20, 4.21, 4.22, 4.24, 4.25 selon un même schéma suivant :

- tout d’abord, une carte de désorientation EBSD d’une coupe longitudinale de l’échantillon depuis le bas de l’échantillon jusqu’à environ 6 à 10 mm de haut comme montré sur la figure 4.20-(A). Le code de couleur correspond à l’angle  $\theta$  entre le gradient thermique  $G$  (ici vertical) et la direction de croissance  $\langle hk0 \rangle$  la plus proche pour la composition étudiée et notée dans le tableau 4.1. Les joints de grains sont représentés pour une désorientation minimale de 5 deg. entre voisins,
- fondée sur les mesures EBSD réalisées sur des coupes transverses, une statistique des orientations de distribution  $p'_{hk0}(\theta)$  est présentée ensuite sur les figures 4.20-(B), 4.21-(B), 4.22-(B), 4.24-(B), 4.25-(B) pour différentes hauteurs  $z$  dans l’échantillon. Là encore, l’angle  $\theta$  représente la désorientation entre le gradient thermique  $G$  et la direction  $[hk0]$  la plus proche (correspondant à la composition de l’échantillon). La statistique mesurée proche du bas de l’échantillon (identifiée comme 0 mm sur les figures) est comparée à la statistique obtenue par simulation pour une distribution d’orientation aléatoire (voir annexe 2 du mémoire). A remarquer que chaque courbe  $p'_{hk0}(\theta)$  est normalisée à l’unité, *i.e.*, que l’intégrale sur l’angle  $\theta$  est égale à 1,
- enfin, les figures de pôles des directions  $\langle hk0 \rangle$  mesurées sur les coupes transverses sont présentées à différentes hauteurs  $z$  comme montré sur les figures 4.20-(C), 4.21-(C), 4.22-(C), 4.24-(C), 4.25-(C). Le gradient est situé au centre de la figure de pôle et le code de couleur est identique à celui utilisé pour les coupes longitudinales, *i.e.*, correspondant à l’angle  $\theta$  entre le gradient thermique et la direction de croissance  $[hk0]$  la plus proche. Dans ces différentes figures de pôle est représentée la projection stéréographique “idéale” d’une famille de grains ayant une directions  $[hk0]$  parfaitement alignée avec le gradient thermique  $G$ , *i.e.*, au centre de la figure de pôle.

Commençons par étudier la composition à la teneur la plus faible ( $C_0 = 25$  pct pds de Zn, Fig. 4.20) pour laquelle les dendrites  $\langle 100 \rangle$  sont attendues. La distribution des germes proches du refroidisseur apparaît aléatoire. On peut facilement l’observer sur la figure de pôle à 0 mm où la distribution des directions est quasi uniforme (Fig. 4.20-(C)). Au regard des statistiques correspondantes (Fig. 4.20-(B)), la courbe avec les triangles pleins, la distribution  $p'_{hkl}(\theta)$  à  $z = 0$  suit en effet de très près la courbe de distribution théorique (courbe sans symbole libellée “simulation”). On constate cependant un léger décalage vers de plus basses valeurs de  $\theta$ , car en effet il n’est pas possible de réaliser des mesures EBSD directes sur une surface non-polie. Ainsi, une fine couche de matière a dû être retirée lors du polissage, perdant des informations sur l’orientation des tout premiers germes qui sont apparus. Sur la coupe longitudinale montrée sur la Fig. 4.20-(A), on observe que les grains localisés près du refroidisseur apparaissent avec des couleurs, allant du bleu ( $\langle 100 \rangle$  parallèle au gradient

$G$ ) au rouge (désorientation de 35 deg.). En effet, le maximum de désorientation pour une croissance  $\langle 100 \rangle$  est :  $\arccos(1/\sqrt{3}) = 54.7$  deg. Un angle plus faible a été choisi comme maximum dans l'échelle de couleurs pour rendre compte des légères désorientations dans le reste de l'échantillon. En effet, comme on l'observe dans la section longitudinale, la plupart des grains qui survivent après quelques mm de croissance sont verts, avec quelques-uns de couleur bleue. Cette observation est confirmée dans les figures de pôle (Fig. 4.20-(C)), montrant une forte texturation  $\langle 100 \rangle$  à 2 mm du bas de l'échantillon. Notez également que les points EBSD à 2 mm ne sont pas exactement centrés sur la projection et ceci est confirmé par les deux autres directions  $\langle 100 \rangle$  à la périphérie de la projection (les anneaux de points sont légèrement inclinés vers le quadrant nord-ouest). Cela doit être probablement dû à la légère inhomogénéité des conditions de refroidissement sur la surface inférieure du lingot.

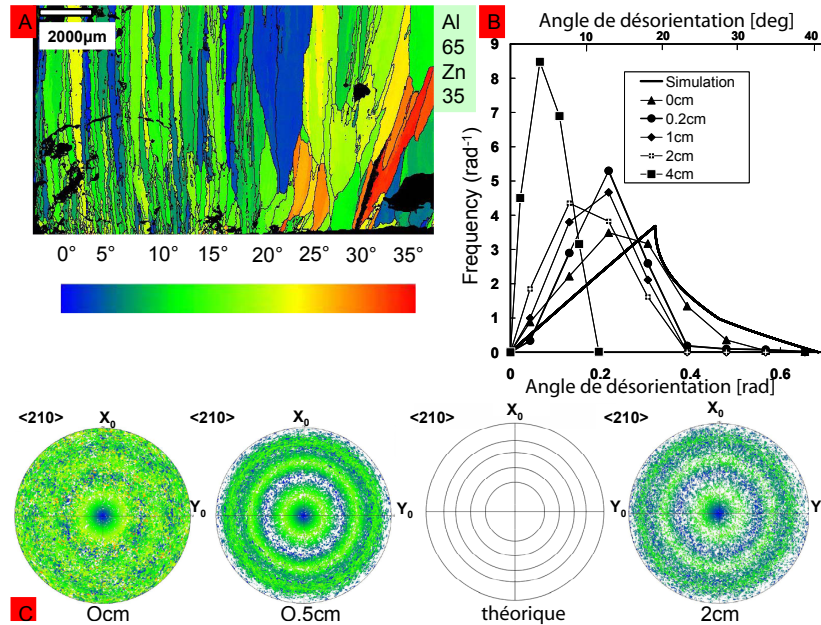


**FIG. 4.20:** Al-25 pct pds Zn : cartographie EBSD (A). L'échelle de couleurs correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique) et la direction  $\langle 100 \rangle$  la plus proche. Statistiques de la distribution d'orientation  $p'_{100}(\theta)$  (B) et figures de pôle des cartographies de coupes transverses à différentes hauteurs (C).

En effet, à 5 mm et 8 cm, la sélection de croissance a opéré et ainsi, les points sont parfaitement centrés. Notez aussi que moins de grains sont présents dans les sections transverses. La densité de grains diminue comme expliqué dans la prochaine section (4.4.2). On pourrait être surpris que sur la carte EBSD de la coupe longitudinale montrée sur la Fig. 4.20-(A) la couleur des grains reste principalement verte et non bleue. Cependant, comme l'a déjà mentionné Gandin *et al.* [4], ce phénomène est attendu. Vu que la distribution d'orientation  $p'_{100}(\theta)$  varie comme  $\sin(\theta)$  près de  $\theta = 0$ , la probabilité d'avoir une direction  $\langle 100 \rangle$  parfaitement alignée avec le gradient  $G$  est nulle. Cela est confirmé par les statistiques montrées

sur la Fig. 4.20-(B). Plus on s'éloigne du bas de l'échantillon, plus la distribution s'affine, mais le maximum de désorientation reste à 5 deg. par rapport au gradient thermique et ce, à une hauteur  $z = 4$  cm (seules les trois courbes  $p'_{100}(\theta)$  à  $z = 0, 0.2$  et 4 cm sont montrées pour plus de clarté). Sans grande surprise, la compétition de croissance fondée sur le critère du minimum de surfusion (ou de la plus petite vitesse ou du meilleur alignement avec le gradient thermique  $G$ ) semble bien s'opérer dans l'échantillon de composition Al-25 pct pds Zn.

Considérons maintenant l'échantillon seaweed de composition Al-35 pct pds Zn, pour lequel une texture de direction  $\langle 210 \rangle$  a été déterminée précédemment [5]. Comme montré sur la Fig. 4.21-(A), une texturation de l'échantillon se produit malgré le fait que nous ayons une structure seaweed et non dendritique conventionnelle. Une fois de plus, le code des couleurs est représenté selon la désorientation entre le gradient thermique  $G$  (vertical) et la direction  $\langle 210 \rangle$  la plus proche. Le maximum des désorientations, correspondant à  $G$  parallèle à  $\langle 111 \rangle$  (39 deg.), est maintenant proche du maximum de l'échelle des couleurs. Proche du refroidisseur en bas de l'échantillon, la statistique des directions suit plutôt bien la distribution simulée. Cependant, l'angle correspondant à la probabilité maximale est seulement de 18 deg. dans ce cas.



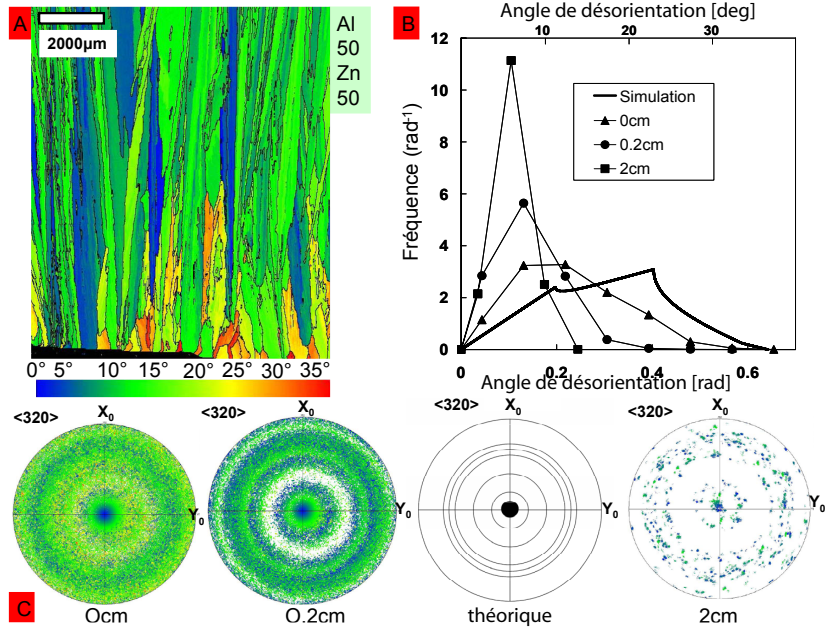
**FIG. 4.21:** Al-35 pct pds Zn : cartographie EBSD (A). L'échelle de couleurs correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique) et la direction  $\langle 210 \rangle$  la plus proche. Statistiques de la distribution d'orientation  $p'_{210}(\theta)$  (B) et figures de pôle  $\langle 210 \rangle$  des cartographies des coupes transverses à différentes hauteurs (C).

Cela explique pourquoi la figure de pôle à  $z = 0$  sur la Fig. 4.21-(C) montre une répartition aléatoire des points EBSD, mais principalement colorés en verts. Les points bleutés proches du centre correspondent aux grains pour lesquels le gradient  $G$  est parallèle aux directions  $\langle 210 \rangle$ , les autres directions  $\langle 210 \rangle$  de tels grains apparaissent également bleus sur les anneaux localisés à 36.9, 53.1, 66.4, 78.5 et 90 deg. du centre. Les anneaux correspondant à ces valeurs sont reportés sur la projection stéréographique idéale sur la Fig. 4.21-(C).

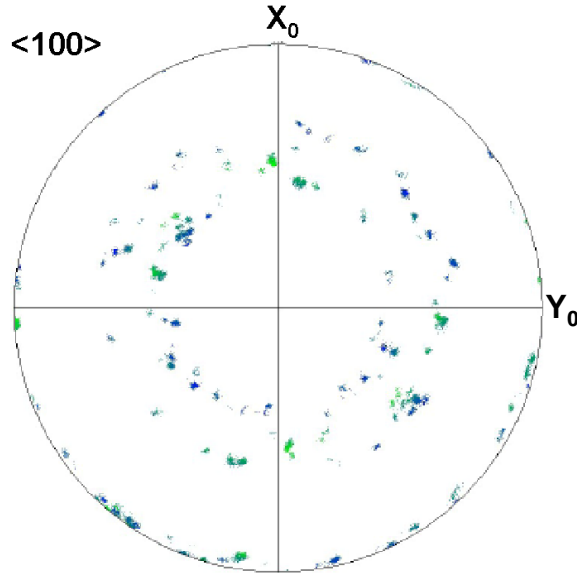
On observe également quelques grains désorientés dans la section longitudinale de la Fig. 4.21-(a) et qui apparaissent en rouge. Ils semblent croître sur une longue distance en comparaison de la croissance dendritique  $\langle 100 \rangle$  (Fig. 4.20-(a)).

En effet, comme indiqué par les statistiques  $p'_{210}(\theta)$  sur la Fig. 4.21-(B), la sélection et la compétition de croissance des grains ne sont pas aussi efficaces : les courbes pour  $z = 0.2, 1, \text{ et } 2 \text{ cm}$  sont légèrement déplacées vers les plus basses valeurs de  $\theta$ , mais pas avec la même ampleur que pour les échantillons dendritiques. Cela se verra également au niveau de l'évolution de la densité de grains dans la section (4.4.2). A 4 cm, la distribution des directions varie entre 0 et 12 deg. avec un maximum autour de 5 deg. La même sélection est observée sur les figures de pôles de la Fig. 4.21-(C), mais de par la multiplicité des directions  $\langle 210 \rangle$ , les régions dénuées de points EBSD sont considérablement réduites. Néanmoins, les points qui persistent sont de plus en plus bleus et donc, ces grains ont une direction  $\langle 210 \rangle$  alignée avec le gradient  $G$ . Une des raisons de cette évolution de la texture moins efficace est la multiplicité importante des directions  $\langle 210 \rangle$ . En effet, le maximum de désorientation d'un grain par rapport au gradient thermique  $G$  vaut seulement 39 deg. (en comparaison au 54.7 pour la direction  $\langle 100 \rangle$ ) et le maximum de la distribution  $p'_{210}(\theta)$  apparaît vers 18 deg. (en comparaison au 45 deg. pour  $p'_{100}(\theta)$ ). Cependant, cette multiplicité n'est pas la seule raison, comme on peut le voir en comparant ces résultats aux seaweeds  $\langle 110 \rangle$  (Fig. 4.24) et à l'échantillon dendritique (Fig. 4.25). Cette sélection limitée doit être aussi liée à la morphologie de la microstructure elle-même.

Etudions maintenant l'échantillon de composition Al-50 pct pds Zn (Fig. 4.22) pour lequel la direction de croissance  $\langle 320 \rangle$  a été observée [5, 14]. On voit des résultats très semblables aux précédents. La distribution aléatoire d'une population de grains  $p'_{320}(\theta)$  montre un maximum local près de 11 deg. et un maximum absolu autour de 23 deg., le maximum de désorientation étant de 36.8 deg. La courbe mesurée à 0 mm sur la Fig. 4.22-(B) indique qu'une légère sélection des grains s'est déjà produite. Là encore, ce phénomène est dû au polissage de l'échantillon. De plus, l'état de surface du bas de l'échantillon peut nécessiter plus de polissage qu'un autre. La compétition de croissance et la sélection des grains semblent être performantes malgré la multiplicité des directions  $\langle 320 \rangle$  et affinent fortement la distribution  $p'_{320}(\theta)$ . A 2 cm du bas de l'échantillon, la distribution est centrée autour de 5 deg., alors qu'une telle sélection ne se produit qu'à 4 cm pour l'échantillon seaweed  $\langle 210 \rangle$  (Fig. 4.21). Cette sélection est clairement visible sur la figure de pôle de la Fig. 4.22-(C), car les autres directions  $\langle 320 \rangle$  ne sont pas aussi uniformément distribuées selon  $\theta$  comparé à l'échantillon



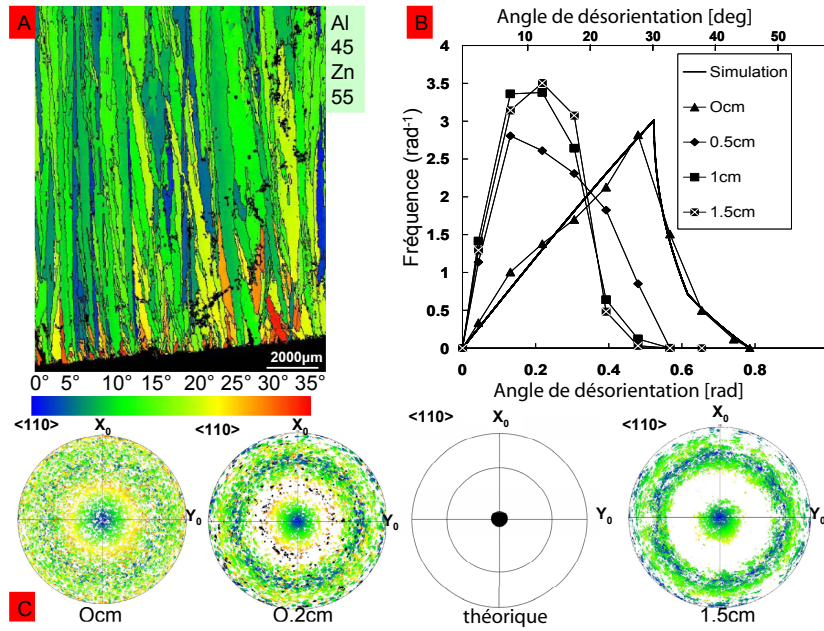
**FIG. 4.22:** Al-50 pct pds Zn : cartographie EBSD (A). L'échelle de couleurs correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique) et la direction  $\langle 320 \rangle$  la plus proche. Statistiques de la distribution d'orientation  $p'_{320}(\theta)$  (B) et figures de pôle  $\langle 320 \rangle$  des cartographies des coupes transverses à différentes hauteurs (C).



**FIG. 4.23:** Figure de pôle  $\langle 100 \rangle$  réalisée pour une coupe transverse à 2 cm du bas du lingot de composition Al-50 pct pds Zn, obtenu par solidification directionnelle, avec le gradient thermique  $G$  au centre de la figure de pôle.

$\langle 210 \rangle$ . En effet, les angles possibles entre les directions  $\langle 320 \rangle$  sont 22.6, 46.2, 62.5, 67.4 et 72.1 deg.; les trois derniers angles sont représentés par trois anneaux très proches les uns

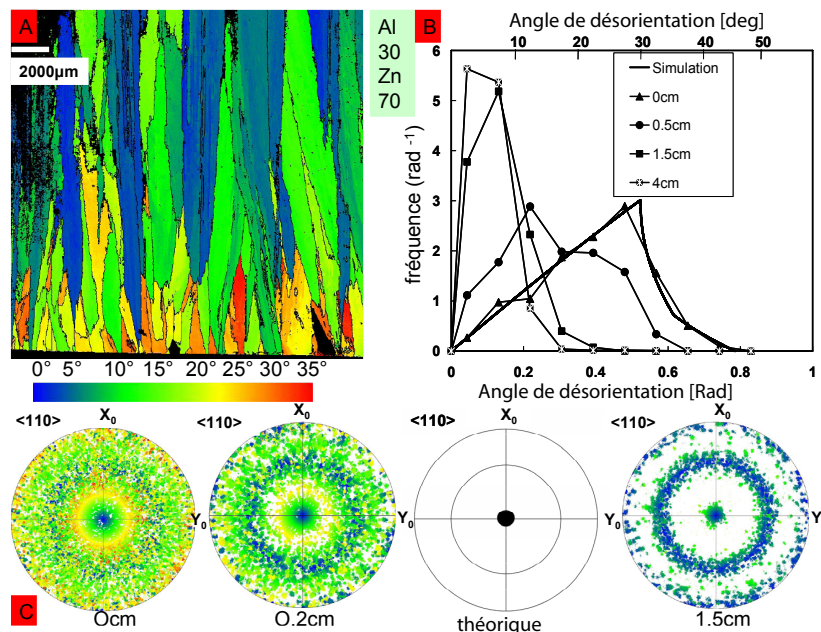
des autres sur la projection stéréographique théorique, rendant le phénomène de sélection des grains bien plus apparent visuellement.



**FIG. 4.24:** Al-55 pct pds Zn : cartographie EBSD (A). L'échelle de couleurs correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique) et la direction  $\langle 110 \rangle$  la plus proche. Statistiques de la distribution d'orientation  $p'_{110}(\theta)$  (B) et figures de pôle  $\langle 110 \rangle$  des cartographies des coupes transverses à différentes hauteurs (C).

La texturation de cet échantillon Al-50 pct pds Zn est très forte et ce, pour deux raisons : premièrement, la microstructure est composée de dendrites et non pas de seaweeds [5, 14], et deuxièmement, l'orientation  $[320]$  est très proche d'un des sommets du triangle unitaire (la direction  $[320]$  est à seulement 11.3 deg. de la direction  $[110]$ ).

Comme on peut le remarquer pour un échantillon dendritique  $\langle 110 \rangle$  (Fig. 4.25), la sélection des grains est tout aussi efficace que pour un échantillon  $\langle 100 \rangle$  (Fig. 4.20). On pourrait d'ailleurs se demander pour l'échantillon Al-50pct pds Zn comment ne pas confondre une direction de croissance  $\langle 320 \rangle$  avec une direction  $\langle 110 \rangle$ , puisque celles-ci sont très proches. La figure 4.23 balaye ce doute sans ambiguïté. En effet, la figure de pôle  $\langle 100 \rangle$  de cet échantillon Al-50 pct pds Zn est représentée pour une coupe transverse à 2 cm du bas de l'échantillon. Il est clair que cette texturation s'est produite le long d'une direction  $\langle hk0 \rangle$ , puisqu'un anneau de points EBSD de directions  $\langle 001 \rangle$  est localisé à la périphérie de la projection stéréographique, *i.e.*,  $\theta = 90$  deg.. D'autre part, les indices  $h$  et  $k$  ne peuvent pas être égaux, puisque l'on peut facilement distinguer deux anneaux de points sur cette figure de pôle, ce qui élimine directement la direction  $\langle 110 \rangle$ . Ces anneaux sont légèrement plus grands que ceux obtenus pour  $\arccos(3/\sqrt{13})$  et  $\arccos(2/\sqrt{13})$ , *i.e.*, les angles possibles entre  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 320 \rangle$ , parce



**FIG. 4.25:** Al-70 pct pds Zn : cartographie EBSD (A). L'échelle de couleurs correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique) et la direction  $\langle 110 \rangle$  la plus proche. Statistiques de la distribution d'orientation  $p'_{110}(\theta)$  (B) et figures de pôle  $\langle 110 \rangle$  des cartographies des coupes transverses à différentes hauteurs (C).

qu'une fois de plus, le maximum de la probabilité de distribution  $p'_{320}(\theta)$  de trouver le gradient thermique  $G$  (au centre de la projection) aligné avec les directions  $\langle 320 \rangle$  ne se produit pas pour  $\theta = 0$  mais pour  $\theta \approx 6$  deg. (Fig. 4.22-(C)).

Augmentons à nouveau la teneur en zinc. Une composition  $C_0 = 55$  pct pds Zn présente une structure seaweed et ce, le long d'une direction  $\langle 110 \rangle$  [5]. L'évolution de la texture dans un tel échantillon est montrée sur la figure 4.24. Proche du bas de l'échantillon à  $z = 0$  cm, la distribution des germes suit précisément la distribution aléatoire simulée (Fig. 4.24-(B)). Une sélection des grains très forte se produit entre le bas de l'échantillon et au fur à mesure que l'on s'en éloigne, et ce, le long de la direction  $\langle 110 \rangle$ . Cependant, la répartition à 1.5 cm des points EBSD  $\langle 110 \rangle$  montrée sur la figure de pôle correspondante (Fig. 4.24-(B)) reste très étendue. La distribution  $p'_{110}(\theta)$  à cette hauteur est centrée autour de 12 deg. et a une largeur de distribution à mi-hauteur de 16 deg. (Fig. 4.24-(B), 4.24-(C)). Cette situation peut-être comparée à celle rencontrée pour un échantillon Al-70 pct pds Zn (Fig. 4.25). A la même hauteur, on développe une structure dendritique aussi texturée selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , mais le maximum de la distribution  $p'_{110}(\theta)$  est de 6 deg. et sa largeur de distribution à mi-hauteur est de 9.6 deg. Ce qui montre clairement que la texturation n'est pas juste une question de multiplicité des directions de croissance  $\langle hkl \rangle$ , mais aussi une question de morphologie de croissance : la texturation des seaweeds ne se produit pas aussi rapidement que pour une



structure dendritique conventionnelle et ce, même pour une direction de croissance identique. Cet état de fait est confirmé par l'évolution de la densité de grains en fonction de la distance à la zone de germination, comme montré dans la section suivante.

#### 4.4.2 Evolution des densités linéiques et surfaciques

L'évolution de la structure de grains, pour les cinq échantillons étudiés dans la section 4.4.1, peut être visualisée sur la figure 4.26, où sont représentées les cartes de désorientation EBSD de coupes transverses. Les grains sont colorés selon la désorientation  $\theta$  entre le gradient thermique  $G$  (perpendiculaire aux cartes) et la direction  $\langle hk0 \rangle$  la plus proche (directions définies dans le tableau 4.1). A la surface de germination ( $z = 0$  mm) (Fig. 4.26-(A)), les grains ont des couleurs variées, allant du bleu au rouge selon leur désorientation par rapport au gradient  $G$ . Leur densité de grains est plutôt élevée, typiquement de 20 à 60 grains par  $\text{mm}^2$ . Malheureusement, ces densités ne sont pas réellement représentatives de la germination effective, puisqu'une partie de la matière est retirée lors de l'étape de polissage en vue des mesures EBSD. Néanmoins, on peut supposer que ces conditions de polissage diffèrent d'un échantillon à un autre. En effet, on peut remarquer sur l'échantillon  $C_0 = 50$  pct pds que la densité de grains à  $z = 0$  mm est de 65 grains/ $\text{mm}^2$  soit le double des autres échantillons. Les conditions de germination sont influencées par d'autres facteurs, tels que l'épaisseur de la couche de nitrure de bore déposée sur la plaque en acier, mais aussi les conditions de refroidissement local, *etc.* Ce qui est bien plus intéressant à observer est l'évolution de la densité de grains au cours du processus de croissance (à différentes hauteurs).

A 1 cm de la zone de germination (Fig. 4.26-(B)), la densité de grains a diminué considérablement et ce, à cause de la compétition de croissance des grains. Notez le changement d'échelle (de 500  $\mu\text{m}$  sur la figure 4.26-(A) à 2000  $\mu\text{m}$  sur la figure 4.26-(B)). Les grains à 1 cm sont quasiment tous bleus et verts, comme déjà discuté dans la section précédente. Quelques grains jaunes persistent dans l'échantillon Al-55 pct pds Zn présentant une structure seaweeds  $\langle 110 \rangle$ . Ces observations sont en accord avec la relativement lente sélection de la texture dans l'échantillon, ce qui est beaucoup moins évident dans l'autre échantillon seaweed Al-35 pct pds Zn. Cependant, ce dernier échantillon présente une structure bien plus fine à  $z = 1$  cm et l'échelle de 2000  $\mu\text{m}$  a dû être ajustée pour être comparée aux autres échantillons. Cette finesse au niveau de la taille des grains est représentative de la relative lenteur de la texturation de l'échantillon.

Dans le but de quantifier la compétition de croissance des grains en parallèle à l'évolution de la texture, la densité de grains,  $n_S(z)$ , a été mesurée par un comptage systématique des grains dans les sections transverses. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure 4.27.

Notez que la surface pour ces analyses est de 100  $\text{mm}^2$ , ce qui est bien plus grand que les sections présentées sur la figure 4.26. Comme déjà observé par Gandin *et al.* [4] pour des dendrites  $\langle 100 \rangle$  de Ni, l'évolution de  $n_S(z)$  pour des specimens dendritiques Al-Zn est

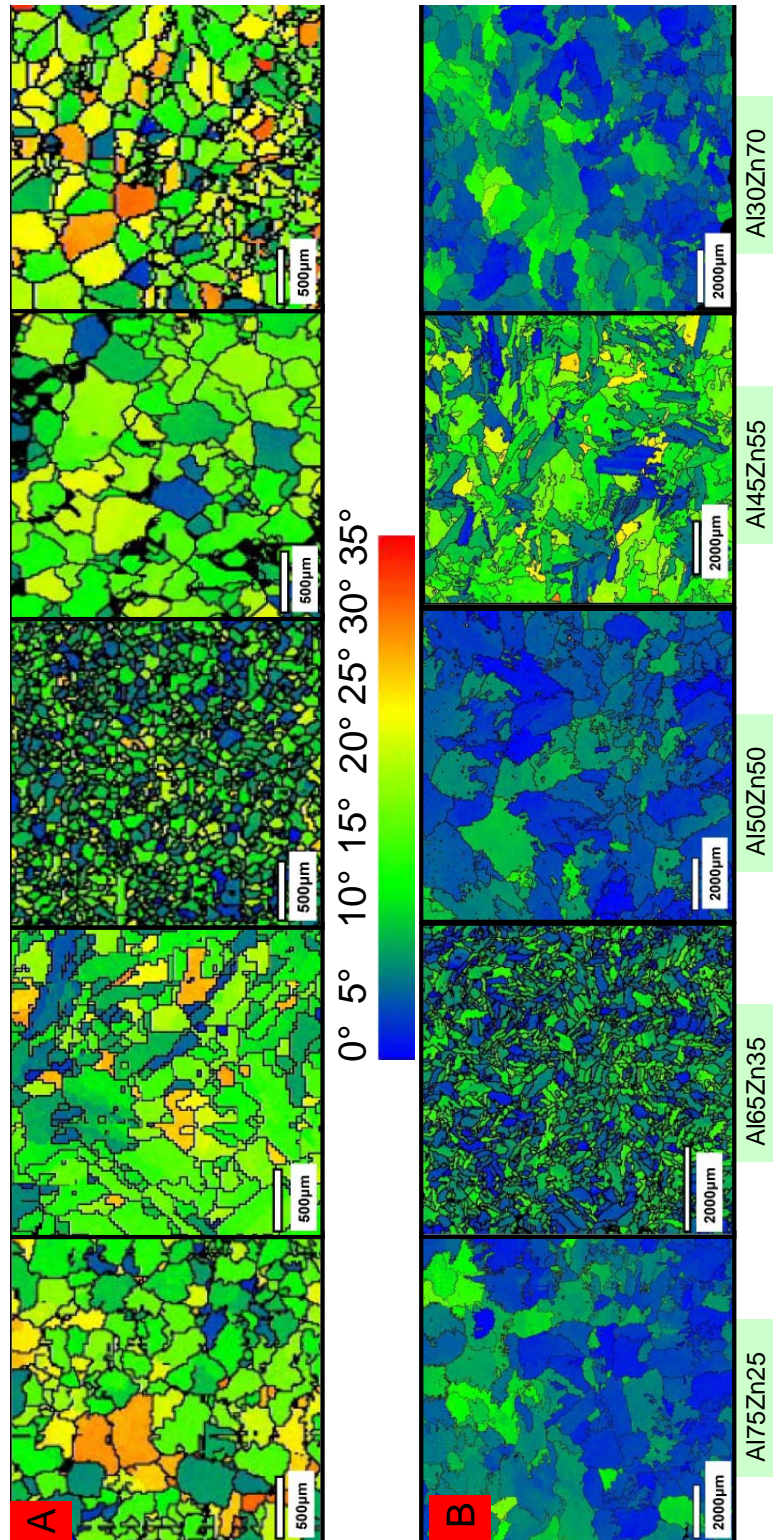
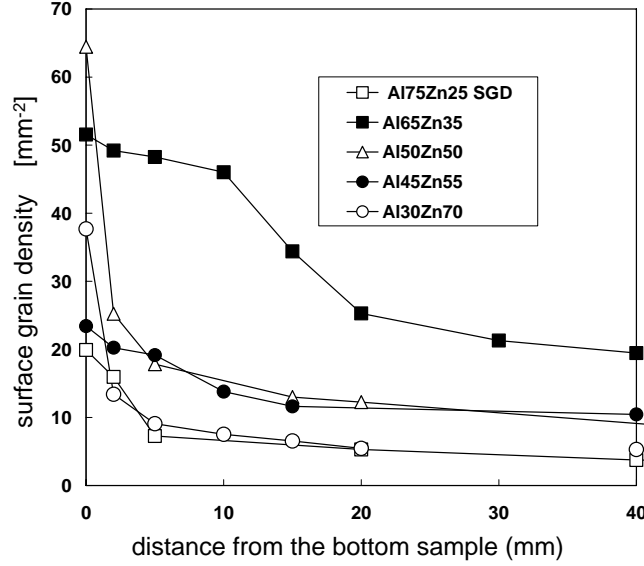


FIG. 4.26: Cartographie EBSD des coupes transverses des 5 compositions Al-Zn à la base du lingot (haut) et à 1cm de la base (bas).



**FIG. 4.27:** Densité surfacique de grains  $n_S$ , en fonction de la distance  $z$  (*i.e.* depuis la base du lingot) pour 5 compositions  $C_0$ .

très rapide, *i.e.*, pour  $C_0 = 25, 50$ , et  $70$  pct pds, respectivement les courbes avec les carrés, triangles et cercles vides sur la figure 4.27.

La densité reste très constante lorsque la désorientation entre les différents grains est très faible. Par exemple, à  $5$  mm du bas de l'échantillon, les distributions correspondantes  $p'_{hk0}(\theta)$  mesurées pour ces trois échantillons ont leurs maxima autour de  $10$  deg. voire moins, tandis que la plus grande désorientation est autour de  $20$  deg. (figures 4.20, 4.22, 4.25). Pour un grain désorienté de  $10$  deg. par rapport à son voisin, la différence dans la vitesse d'avancement de la dendrite est donnée par :  $|v_T(\cos \theta_1)^{-1} - v_T(\cos \theta_2)^{-1}|$  avec  $|\theta_2 - \theta_1| = 10$  deg., soit moins de  $5$  pct. La surfusion de la pointe de la dendrite étant approximativement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de la pointe [7], la différence de surfusion est réduite à  $2.5$  pct. Pour une surfusion moyenne d'environ  $5$  K, cela représente finalement une différence sur la hauteur  $z$  de  $25 \mu\text{m}$  dans un gradient thermique de  $3$  K/mm [5]. Cette valeur est comparable à l'espacement secondaire des bras de dendrite [7], pouvant ainsi expliquer pourquoi la compétition de croissance des grains, induite par les pointes de dendrites et les interactions entre les bras, est fortement réduite avec de telles désorientations.

Si l'on considère une décroissance exponentielle de la densité de surface, *i.e.*,  $n_S(z) = n_{S\infty} + (n_{S0} - n_{S\infty}) \exp(-z/\delta)$  et en faisant une approximation des moindres carrés sur les courbes de la figure 4.27, la grandeur caractéristique  $\delta$  représentant la distance caractéristique de compétition de croissance peut être déduite. Pour les directions  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 320 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  des échantillons dendritiques, on trouve que  $\delta$  vaut respectivement  $2.2$ ,  $2.0$  et  $2.0$  mm (voir tableau 4.3).

Si l'on regarde les deux échantillons seaweed (carrés et cercles remplis pour  $C_0 = 35, 55$  pct pds Zn sur la figure 4.27), la décroissance de  $n_S(z)$  est bien plus lente. Cela est parti-

Composition	$\delta$ [mm]	$\bar{E}$ [-]
Al-25 wt%Zn	2.2	1.1
Al-35 wt%Zn	3.7	1.9
Al-50 wt%Zn	2.0	1.4
Al-55 wt%Zn	4.3	1.9
Al-70 wt%Zn	2.0	1.2

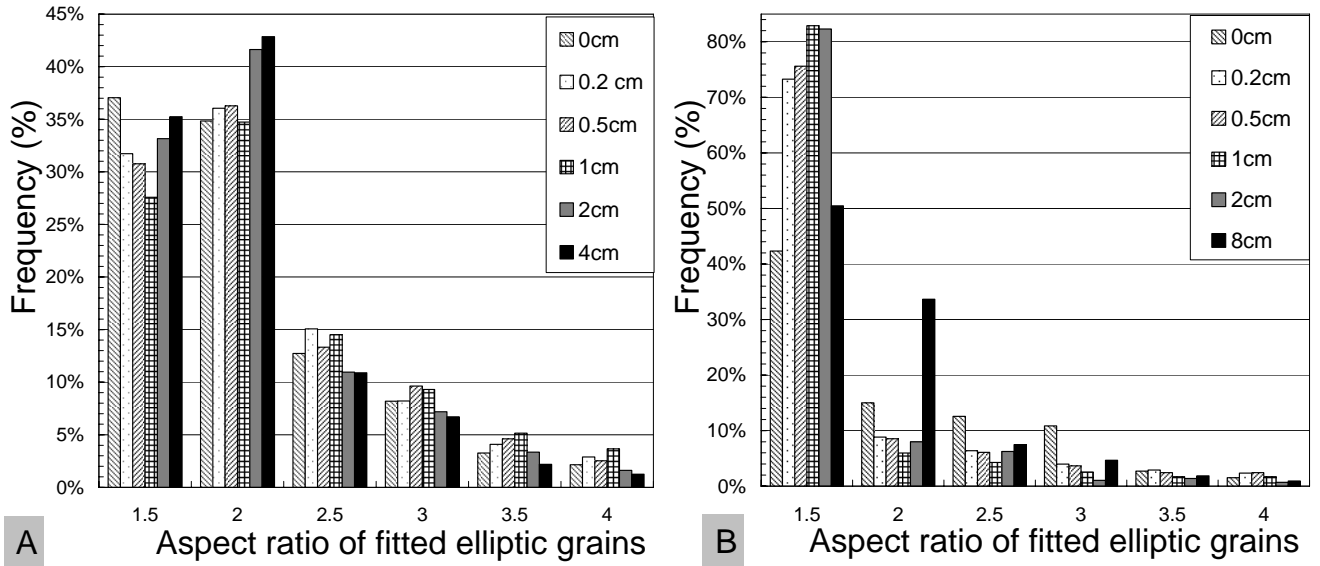
**TAB. 4.3:** distance critique de la compétition de croissance de grains  $\delta$  et aspect de forme moyen des grains  $\bar{E}$  dans des coupes transverses d'échantillons DS d'Al-Zn à différentes compositions.

culièrement visible pour l'échantillon qui possède une structure seaweed texturée  $\langle 210 \rangle$  avec une densité initiale très importante. Considérant à nouveau une exponentielle décroissante, on obtient  $\delta = 3.7$  et  $4.3$  mm respectivement pour les échantillons seaweeds 35 pct pds (*i.e.*,  $\langle 210 \rangle$ ) et 55 pct pds Zn (*i.e.*,  $\langle 110 \rangle$ )(voir tableau 4.3). Cette lente décroissance de la densité de grains des échantillons de type seaweed est accompagnée par (ou est due à) un changement de la morphologie de ces structures et des grains dans une section transverse, comme nous le démontrerons dans la partie dédiée aux morphologies seaweed (section 4.5).

## 4.5 Croissance seaweed

Comme on peut le voir clairement sur la figure 4.26-(B), la forme des grains dans la section transverse prise à 1 cm est très isotrope pour les échantillons de type dendritique, *i.e.*, pour  $C_0 = 25, 50$ , et  $70$  pct pds. Afin de quantifier les rapports de forme des grains (ou le facteur d'élongation)  $E$  des grains colonnaires en coupe transverse, chacun d'entre eux a été approximé par une ellipse. De ces ellipses ont été déduits les axes majeur et mineur, leur rapport donne le facteur d'élongation (aspect ratio en anglais) noté  $E$  tel que  $E \geq 1$ . Cette analyse a été réalisée grâce au logiciel fourni avec le système d'exploitation EBSD (*HKL channel 5*). Les statistiques des facteurs de forme  $E(z)$  mesurés sur des sections tranverses d'un échantillon dendritique  $\langle 320 \rangle$  sont présentées sur la figure 4.28-(B). Le nombre  $E_j$  indiqué pour chaque classe ( $j$ ) a été utilisé pour ordonner les valeurs mesurées de  $E(z)$  dans chaque section, selon des classes  $E_{j-1} < E(z) \leq E_j$  (pour la première classe, on prend  $1 \leq E(z) \leq E_1 = 1.5$ ). Comme on peut le voir, l'échantillon dendritique  $\langle 320 \rangle$  a la plupart de ses grains classés dans la première catégorie (environ 75 pct), excepté pour la première section  $z = 0$ , où la taille des grains est de quelques pixels et la dernière à  $z = 4$ , où il ne reste que peu de grains (vu que la compétition entre les grains a déjà opéré).

Maintenant, si on observe les résultats obtenus pour un échantillon de type seaweed, parmi les grains sélectionnés à 1 cm (figure 4.26-(B)), il apparaît que beaucoup de grains restent définitivement allongés. Cette élongation apparaît clairement dans les statistiques des



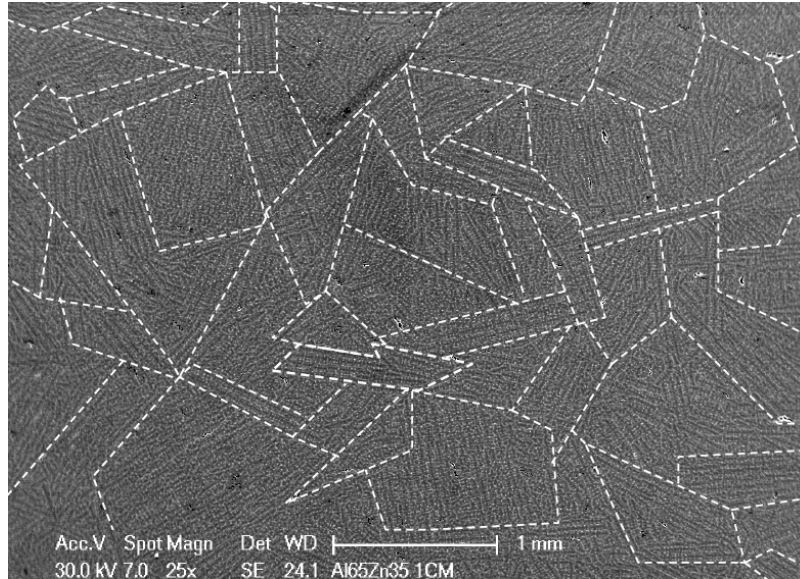
**FIG. 4.28:** Distribution normalisée du facteur de forme (aspect ratio) des grains observés dans des coupes transverses, pour un échantillon DS Al-35 pct pds Zn de type seaweed texturé  $\langle 210 \rangle$  (A) et un échantillon Al-50 pct pds Zn de croissance dendritique conventionnelle  $\langle 320 \rangle$  (B). Les niveaux de gris et les symboles correspondant à des sections réalisées à différentes hauteurs  $z$  depuis la surface de germination.

échantillons seaweed  $\langle 210 \rangle$  montrés sur la figure 4.28-(A) ; presque la moitié de la population des grains ont un facteur de forme compris entre 1.5 et 2. La même répartition a été constatée pour les échantillons de type seaweeds texturés  $\langle 110 \rangle$  (*i.e.*,  $C_0 = 55$  pct pds).

Étonnamment, la même proportion de grains allongés, appartenant à la catégorie  $1.5 < E(z) \leq 2$ , est obtenue dans chaque section, malgré la variation de la hauteur  $z$ . Gardons à l'esprit que la section  $z = 0$  est déjà à quelques mm de la surface de germination à cause du polissage, ce qui nous indique que la morphologie spécifique des grains apparaît très tôt dans le processus de solidification. Seule la taille des grains change en fonction du processus de croissance. Ainsi, le facteur de forme moyen des grains,  $\bar{E}$ , listé dans le tableau 4.3 a été calculé pour chaque échantillon et ce, sur toutes les sections analysées.

Les échantillons dendritiques ont une valeur de  $\bar{E}$  légèrement plus élevée que un, pour plusieurs raisons :

- La morphologie de croissance doit-être dépendante de la symétrie des bras de dendrites secondaires. La croissance dendritique  $[100]$  est parfaitement symétrique, puisque quatre bras secondaires ( $[010] - [0\bar{1}0] - [001] - [00\bar{1}]$ ) croissent perpendiculairement au tronc primaire  $[100]$ . Cependant, si le tronc est désaligné avec le gradient thermique, cela crée une situation anisotrope. Pendant la croissance dendritique  $[110]$ , la situation est bien plus complexe puisque l'on a quatre bras secondaires  $\langle 110 \rangle$  à 60 deg. par rapport au tronc primaire, localisés dans deux plans  $(111)$  formant un angle de 70.5



**FIG. 4.29:** Image MEB d'une coupe transverse d'un échantillon Al-35 pct pds Zn obtenu par solidification Bridgman. Les joints de grains sont indiqués par les traitillés blancs.

deg. entre eux. Avec ces quatre bras, le grain doit alors être plus allongé le long du plan bisecteur. Deux bras  $[1\bar{1}0]$  et  $[\bar{1}10]$  croissent aussi à 90 deg. par rapport au tronc, rendant ainsi la situation plus symétrique. Le cas d'une croissance dendritique  $\langle 320 \rangle$  est encore bien plus compliqué puisque deux bras  $\langle 320 \rangle$  croissent à 11 deg. de chacune des directions  $\langle 110 \rangle$ . Le facteur d'élongation moyen  $\bar{E}$  dans ce cas commence à dévier de la valeur unité (tableau 4.3,  $C_0 = 50$  pct pds).

- Chaque forme de grain résulte d'une compétition et d'une rencontre entre grains voisins, induisant ainsi un aspect aléatoire, non-symétrique.
- Enfin, dans les sections les plus hautes, la désorientation des grains devient proche de 5 deg., valeur utilisée pour déterminer les joints de grains grâce au logiciel EBSD. Or imposer une valeur plus faible pour déterminer les joints de grains paraît dénué de sens. En effet il a été montré qu'une désorientation de quelques degrés existe même à l'intérieur des grains et ce, pour des monocristaux dendritiques [3, 122]. Ainsi dans les sections transverses supérieures, on doit parfois observer des groupes de grains légèrement désalignés les uns par rapport aux autres.

Le facteur d'élongation des échantillons seaweeds est définitivement proche de la valeur deux. Cela implique que le mécanisme de croissance des systèmes seaweeds est différent de celui des croissances dendritiques. Dans le but de comprendre et de voir pourquoi les grains sont plus allongés dans les échantillons seaweeds, une image MEB a été réalisée sur une section à  $z = 1$  cm d'un échantillon d'Al-35 pct pds Zn (Fig. 4.29).

Comme on peut le remarquer sur l'image, un filtre d'électrons secondaires a été utilisé<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>la grille d'un détecteur de type Everton Thorenly a été polarisé à -300V afin de ne récolter que les

Chaque grain présente une structure de microségrégation en couches, faite de lamelles riches en Al et d'autres en zinc. Cela montre que les seaweeds observées en coupes longitudinales [5] (section 4.1) croissent plus ou moins en strates (plans). Ces strates sont souvent parallèles aux joints de grains à cause du mode de croissance lui-même.

Pour les deux compositions à croissance seaweed, *i.e.*, pour  $C_0 = 35, 55$  pct pds, 4 à 5 grains allongés ont été sélectionnés de telle manière qu'ils aient respectivement leurs directions  $\langle 210 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  parfaitement alignées avec le gradient thermique. Dans chacun d'eux, les strates ont été clairement identifiées comme étant des plans (001). Ceci indique que les seaweeds croissent principalement sous la forme de strates (001); ce mécanisme de croissance doit résulter de l'énergie interfaciale,  $\gamma_{s\ell}$ , possédant dans un plan (001) une anisotropie très faible en comparaison aux autres plans.

## 4.6 Reconstruction 3D

La reconstruction 3D a permis d'observer de manière plus précise la morphologie des dendrites  $\langle 110 \rangle$  et plus particulièrement d'essayer de comprendre le mécanisme de croissance des structures de type seaweed. Le but de cette étude est également d'analyser de manière quantitative l'évolution de la topologie assez complexe de la structure seaweed, qui pour l'instant au cours de ce travail de thèse n'a été faite qu'en deux dimensions. Cependant, de nombreuses mesures morphologiques ont des propriétés dans les trois dimensions, dont la courbure de l'interface est la plus intéressante dans notre cas. Des représentations quantitatives de la distribution de la courbure pourront nous aider à identifier les différences entre seaweeds et dendrites. Si l'on suppose que la contribution cinétique est négligeable pour les métaux solidifiés à faible vitesse, les directions de croissance des dendrites sont dictées par la courbure moyenne  $\kappa$  de l'interface solide-liquide. Celle-ci est liée à la variation de l'énergie interfaciale comme expliqué au chapitre 2.

En repartant des relations d'Herring (éq. 2.12) la variation d'énergie libre volumique  $\Delta G$  associée à la courbure locale de l'interface peut être écrite pour un corps pur comme étant due à un excès d'énergie libre au niveau de l'interface. Le système cherche à minimiser son énergie libre et ce, par un processus de transfert de masse, dans lequel l'aire totale de l'interface est réduite en fonction du temps. La variation de la courbure moyenne à travers ce processus de transfert de masse est illustré par l'équation de Gibbs-Thomson pour un alliage binaire :

$$\frac{\Delta G}{\Delta S_f} = \Delta T = 2\tilde{\Gamma}_{s\ell} \cdot \kappa \quad (4.3)$$

---

électrons secondaires. Ainsi, le contraste obtenu est équivalent à celui d'une image en électrons rétrodiffusés, *i.e.*, proportionnel au numéro atomique  $Z$  des éléments présents.

où  $\Delta S_f$  est l'entropie de fusion volumique,  $\Delta T$  la surfusion,

$$\kappa = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.4)$$

la courbure moyenne locale et  $\tilde{\Gamma}_{sl}$  le coefficient de Gibbs-Thomson défini comme :

$$\tilde{\Gamma}_{sl} = \frac{1}{\Delta S_f} \left[ \gamma_{sl} + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}}{\partial \vartheta_1^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{sl}}{\partial \vartheta_2^2} \right] \quad (4.5)$$

A noter que cette relation n'est pas exacte lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ne sont pas égaux. Néanmoins, elle a le mérite de faire apparaître la courbure moyenne et la raideur de l'interface.

Pour un alliage, la température peut être considérée comme uniforme et l'équation (4.3) sera modifiée en faisant apparaître les variations du potentiel chimique  $\Delta\mu$ , au lieu de  $\Delta G$ , et les variations de compositions  $\Delta C_\ell$  au lieu de  $\Delta T$ .

Si l'on suppose que les dendrites croissent selon des directions correspondant aux régions les plus convexes de la forme d'équilibre d'un cristal, elles seront alors données par les minima de la raideur de l'interface. En effet, la forme d'équilibre est elle-même donnée par  $\Delta G$  (ou  $\Delta\mu$ ) constant sur tout l'interface. Cependant, si la courbure moyenne  $\kappa$  de l'interface joue un rôle important en solidification, la courbure de Gauss a elle aussi un rôle à jouer, le passage des relations d'Herring à l'éq. (4.3) n'étant pas trivial.

A partir des deux courbures principales,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ , nous rappelons que la courbure moyenne  $\kappa$  et la courbure de Gauss  $H$  sont données par les deux invariants du tenseur de courbure,  $k_{ij}$  [123] :

$$\kappa = tr[\kappa_{ij}] = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2) \quad (4.6)$$

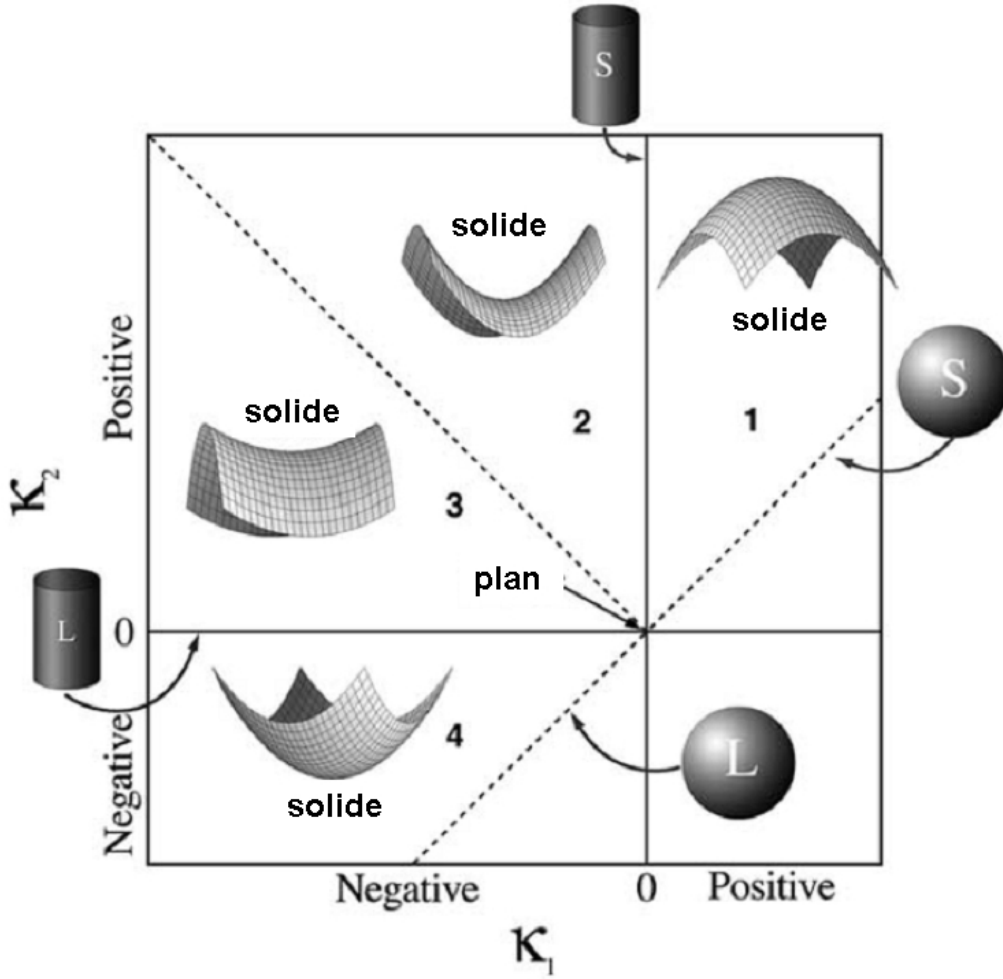
$$H = det[\kappa_{ij}] = \kappa_1 \cdot \kappa_2 \quad (4.7)$$

Une relation existe entre la courbure moyenne  $\kappa$  et la courbure de Gauss  $H$  [124]. Par exemple, pour une surface en forme de selle de cheval, où  $\kappa_1 = -\kappa_2$ . Dans ce cas  $\kappa = 0$  et selon l'équation 4.3,  $\Delta T = 0$ , ce qui signifie que cette interface est à l'équilibre, c'est-à-dire au point de fusion comme pour une interface plane, bien que celle-ci ne le soit pas.

Les courbures moyenne et de Gauss peuvent être obtenues de différentes manières, ainsi Stokely and Wu [125] ont décrit cinq différentes méthodes. Dans la plupart de ces méthodes, la surface est approximée par des fonctions mathématiques continues. Dans notre cas, la méthode proposée par Jinnai *et al.* [126], appelée méthode de la surface parallèle, a été employée. En utilisant les courbures moyenne et de Gauss, il est possible de déterminer les deux rayons de courbures principaux  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  (voir équations 4.6 et 4.7) et de calculer la probabilité de trouver une partie de l'interface avec certains couples de courbures principales. Une telle fonction de probabilité est appelée distribution de la forme de l'interface (interfacial shape distribution **ISD** en anglais). L'ISD est représentée par un graphique avec code de couleurs généré à partir des graphes de probabilité 3D [127].



L'ISD est l'outil principal pour représenter de façon simple les données de courbures. Une cartographie des différentes régions ainsi que les formes de l'interface suivant les différents signes de  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  sont présentées sur la figure 4.30.



**FIG. 4.30:** Cartographie des formes locales d'interface obtenues pour des valeurs de  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  positives et négatives ( $\kappa_2 > \kappa_1$ ) [105, 127].

Par définition  $\kappa_2$  est la courbure maximale,  $\kappa_2 \geq \kappa_1$  et tous les contours doivent se situer à gauche de la ligne  $\kappa_1 = \kappa_2$ . Cette cartographie nous fournit les informations suivantes :

- Pour des courbures qui se situent sur la ligne  $\kappa_1 = \kappa_2$  la forme de l'interface correspond à une sphère, avec le liquide situé à l'intérieur si  $\kappa_1 = \kappa_2 < 0$  et le solide à l'intérieur si  $\kappa_1 = \kappa_2 > 0$ ,
- lorsque l'une des courbures principales est nulle, la forme de l'interface est cylindrique, si  $\kappa_1 = 0$  le solide est à l'intérieur du cylindre et si  $\kappa_2 = 0$  le liquide se trouve à l'intérieur du cylindre,
- si  $\kappa_1 < 0$  et  $\kappa_2 > 0$  la forme de l'interface est une selle de cheval,
- si  $\kappa_2 < 0$  l'interface possède une forme concave orientée vers le liquide,
- si  $\kappa_1 = \kappa_2 = 0$  l'interface est plan,
- les interfaces situées dans la région 1 de la cartographie possèdent une courbure  $\kappa > 0$

- et  $H > 0$ ,
- les interfaces situées dans la région 2 de la cartographie possèdent une courbure  $\kappa > 0$  et  $H < 0$ ,
  - les interfaces situées dans la région 3 de la cartographie possèdent une courbure  $\kappa < 0$  et  $H < 0$ ,
  - les interfaces situées dans la région 4 de la cartographie possèdent une courbure  $\kappa < 0$  et  $H > 0$ .

Afin de déterminer l'orientation des interfaces et voir s'il existe une direction préférentielle de croissance dans la microstructure, on représente les données des normales à l'interface,  $\mathbf{n}$ , sur des projections sphériques. Tous les vecteurs normaux à l'interface sont contenus dans une sphère unitaire avec leurs origines au centre de celle-ci et leurs fins à sa surface. La sphère est ensuite projetée sur un plan de projection, *i.e.* le plan tangent à la sphère est perpendiculaire à l'axe selon lequel la projection est faite. Dans notre cas une projection d'aire égale est utilisée et la projection est faite selon l'axe  $x$ . La raison pour laquelle on utilise une projection d'aire égale est que cela permet d'étendre et de rendre plus visible les données qui se trouvent près du centre du graphe, où certaines données peuvent être primordiales. L'utilisation de ce type de projections sphériques permet d'obtenir des distributions des normales à l'interface, appelée **IND** en anglais pour “interfacial normal distribution”. Afin de mieux comprendre ce type de distributions, deux exemples de projections d'aires égales peuvent être décrites, celle d'une sphère et celle d'un cylindre. La distribution des normales à l'interface d'un objet sphérique unique est complètement isotrope et on peut s'attendre à ce que les normales à l'interface soient distribuées le long de toutes les orientations spatiales possibles. L'IND d'une sphère est représentée par une probabilité de distribution uniforme, indiquant que la probabilité de trouver une interface coïncidant avec une orientation spécifique est la même pour chacune des orientations. Un autre exemple est celui d'un cylindre creux, aligné le long de l'axe  $z$ . Comparé à la sphère, cette forme est anisotrope, avec toutes les normales à l'interface perpendiculaires à  $z$  ou en d'autres termes, parallèles au plan  $x$ - $y$ . Sur la projection IND, cette orientation préférentielle donne naissance à une ligne fine infinitésimale de la même intensité (représentant une probabilité égale).

L'échelle de longueur utilisée pour caractériser la structure dendritique est l'inverse de l'aire surfacique par unité de volume  $S_v^{-1}$ . Mesurer ce paramètre microstructural est assez simple à partir de la reconstruction en 3 dimensions. Une fois l'aire de l'interface de la reconstruction 3D triangularisée, la somme de ces morceaux de surface est divisée par le volume total de la reconstruction et nous fournit  $S_v$ .

Les deux alliages reconstruits en 3D sont un échantillon dendritique  $\langle 110 \rangle$ , Al-90 % pds Zn et un échantillon seaweed  $\langle 110 \rangle$ , Al-55 % pds Zn.

Le tableau 4.4 présente les valeurs caractéristiques des deux morphologies étudiées, dont les fractions de phase solide, le pourcentage des courbures positives et négatives et enfin la grandeur caractéristique  $S_v^{-1}$ .

On peut comparer les fractions de phase solide obtenues en fin de solidification et celles obtenues par le modèle de microségrégation analogue à Brody-Flemings pour des diagrammes non-linéaires développé dans l'annexe 1.

composition[% pds]	$f_s$ [%]	courbure>0[%]	courbure<0[%]	$1/S_v[\mu\text{m}]$
Al-90	59	69.1	30.9	22.43
Al-55	68	40.9	59.1	14.94

**TAB. 4.4:** Valeurs de la fraction de solide, des pourcentages totaux des courbures moyennes positives et négatives, et de l'aire surfacique par unité de volume  $S_v^{-1}$ , où  $S_v$  est la surface spécifique (utilisée comme grandeur caractéristique de la structure) pour deux alliages Al-Zn.

Les valeurs du modèle de Brody-Flemings et de la mesure expérimentale pour l'échantillon à la composition Al-55 pct pds Zn sont égales. Cela nous permet de confirmer que l'attaque chimique utilisée est efficace et ne révèle bien que la phase primaire.

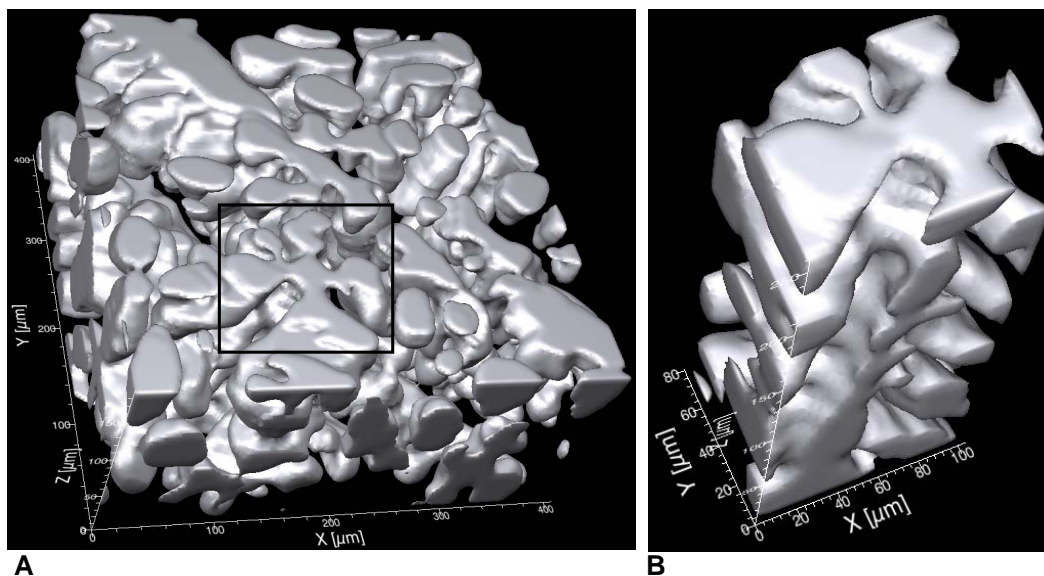
Par contre, ce n'est pas du tout le cas pour la composition Al-90 pct pds Zn, pour laquelle nous obtenons expérimentalement une fraction de phase primaire de 59% contre seulement 27% par le modèle de Brody-Flemings. Cette écart relativement élevé peut être dû au fait que l'attaque chimique n'est pas efficace et révèle également une partie de l'eutectique en tant que phase primaire. Du point de vue de la solidification, aucun phénomène physique ne pourrait expliquer qu'on ait plus de phase primaire que d'eutectique, mis à part le fait qu'une partie du zinc se soit évaporée lors de la solidification. Une analyse EDX a été faite et infirme cette hypothèse. Notons tout de même qu'avec les bras de leviers nous avons une valeur de fraction de phase primaire proche de 40%.

De plus, la surface spécifique  $S_v$  est 1.5 fois plus importante pour la structure seaweed que pour la morphologie dendritique conventionnelle  $\langle 110 \rangle$ . Ainsi la surface de phase primaire en contact avec le liquide est plus importante pour une croissance de type seaweed.

#### 4.6.1 Reconstruction d'une dendrite $\langle 110 \rangle$

La reconstruction 3D de la morphologie dendritique  $\langle 110 \rangle$  d'un échantillon BS pour la composition Al-90 pct pds Zn est présentée sur la figure 4.31. Elle représente la reconstruction d'un bloc de  $(400 \times 400 \times 200) \mu\text{m}^3$  (fig. 4.31-A) et une dendrite  $\langle 110 \rangle$  a été isolée (fig. 4.31-B).

On remarque que cette dendrite est composée par un tronc primaire croissant le long du gradient thermique (axe  $z$ ) et de 6 bras secondaires : 4 orientés à 60 deg. et 2 à 90 deg. les uns des autres. Enfin on observe un angle de 60 deg. entre les bras secondaires et le tronc primaire. La figure de distribution ISD 4.32-A est principalement située dans la région 1 de la figure 4.30 de la cartographie des formes locales de l'interface, c'est-à-dire dominée par une forme convexe du solide (tel que les pointes de dendrites), et partiellement dans les zones



**FIG. 4.31:** Reconstitution 3D de la morphologie dendritique  $\langle 110 \rangle$  d'un échantillon BS pour la composition Al-90 pct pds Zn (A), sélection d'une unique dendrite  $\langle 110 \rangle$  (B). Le tronc  $\langle 110 \rangle$  est selon l'axe  $Z$

2 et 3 représentant les points de selle de raccordement entre bras et troncs. Cette forme de distribution est typique d'une structure dendritique standard.

#### 4.6.2 Reconstruction seaweed

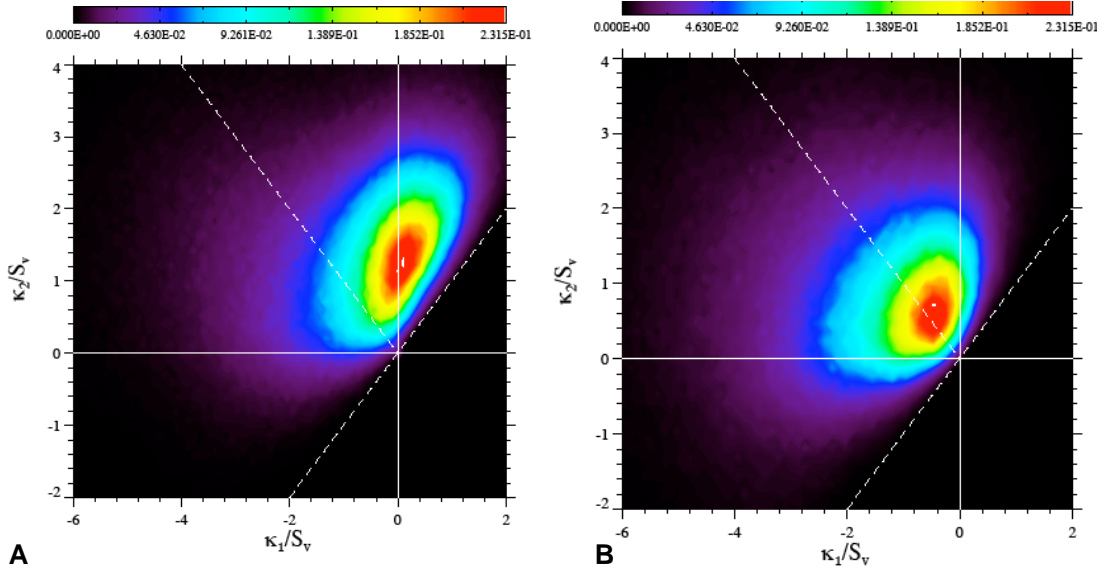
La figure 4.33 présente la reconstitution 3D de la morphologie seaweed pour la composition Al-55 pct pds Zn (fig. 4.33-A) ainsi qu'une cartographie de la courbure moyenne de l'interface solide-liquide (fig. 4.33-B). On remarque que le système possède globalement une courbure moyenne nulle (majorité de couleur verte).

Une superposition de la zone étudiée par une carte de texture EBSD est présentée sur la figure 4.34 : on peut observer facilement les grains et leurs joints en trait noir épais. On observe environ 7 grains, ceux-ci sont bien texturés selon la direction  $\langle 110 \rangle$  alignée avec le gradient thermique  $G$ .

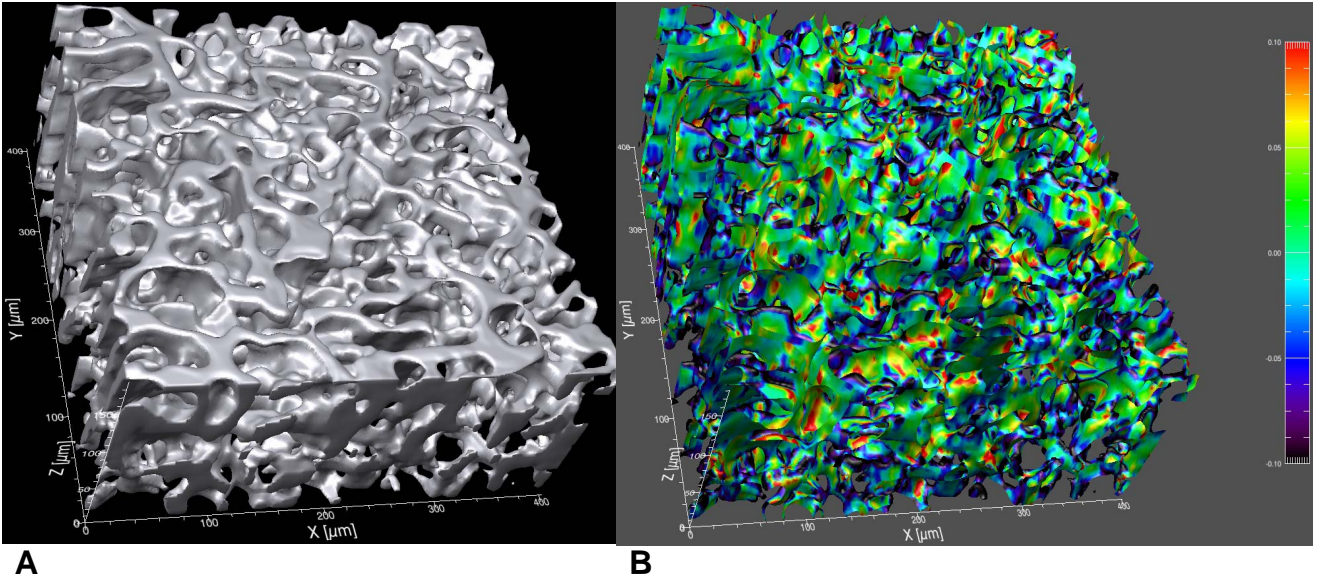
La figure de distribution ISD correspondante 4.32-B est beaucoup plus centrée sur la droite  $\kappa_1 + \kappa_2 = 0$  que la distribution ISD de l'échantillon dendritique (figure 4.32). Elle est semblable à celles obtenues pour des structures bicontinues. De telles structures sont totalement interconnectées, telles que celles présentées dans le travail de Kwon [128].

La remarque la plus importante sur ce diagramme ISD est le pic centré autour de  $\kappa=0$ , ce qui rend la distribution complètement symétrique sur cet axe si le système était idéal. Cette distribution est principalement dominée par des formes hyperboliques dans les régions 2 et 3 de la figure 4.30 de la cartographie des formes locales de l'interface.

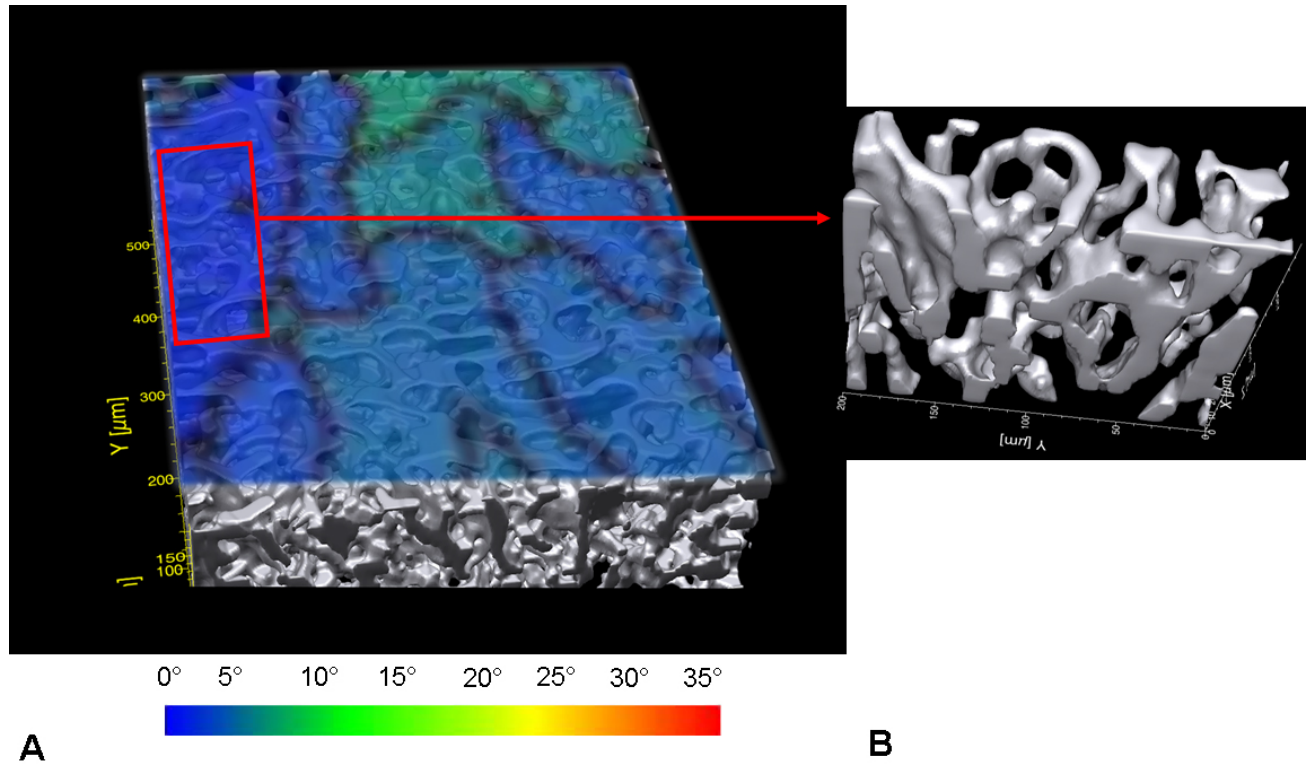
Une distribution des normales à l'interface (IND), en projection d'aires égales, a été



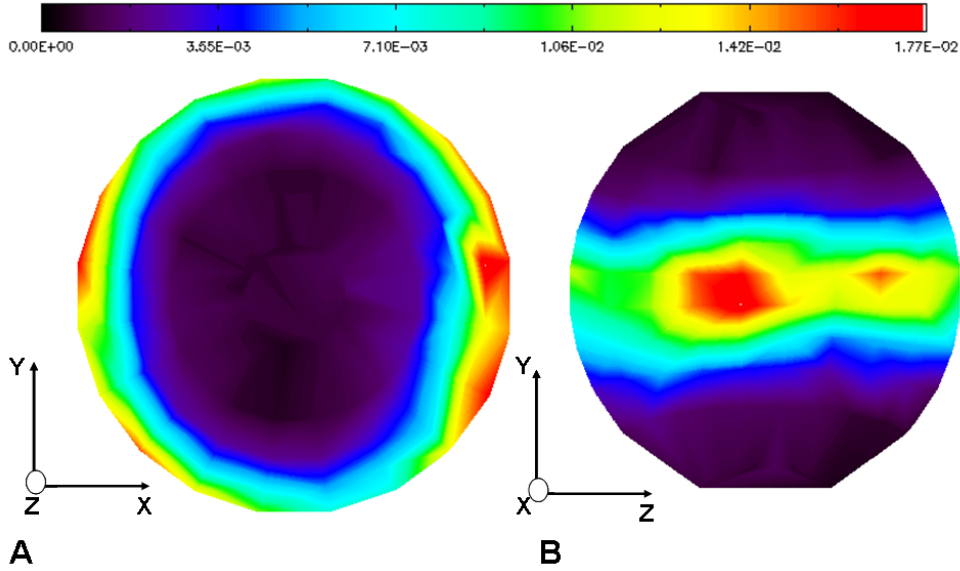
**FIG. 4.32:** Distributions ISD obtenue pour (A) pour une croissance dendritique standard  $\langle 110 \rangle$  d'un échantillon BS de composition Al-90 pct pds Zn ; (B) une morphologie seaweed texturée  $\langle 110 \rangle$  pour la composition Al-55 pct pds Zn.



**FIG. 4.33:** (A) Reconstitution 3D de la morphologie seaweed pour la composition Al-55 pct pds Zn, où la matrice de la phase primaire est présentée en gris. (B) Interface solide-liquide de la microstructure avec une échelle de couleurs représentant la courbure moyenne à l'interface (la courbure négative est bleue et celle positive rouge).



**FIG. 4.34:** (A) Superposition de la reconstruction 3D de la la morphologie seaweed pour la composition Al-55 pct pds Zn et de la carte d'orientation EBSD, l'échelle de couleur correspond à l'angle entre l'axe vertical (*i.e.* gradient thermique  $G$ ) et la direction  $\langle 110 \rangle$  la plus proche. (B) Zone 3D utilisée pour obtenir la distribution des normales à l'interface (IND) ( $200\mu m \times 100\mu m$ ).



**FIG. 4.35:** IND pour la composition Al-55 pct pds Zn (A) axe  $z$  pointé au centre, (B) axe  $x$  pointé au centre.

réalisée pour cette composition (fig. 4.35), afin d'observer si la structure seaweed possède en 3 dimensions une texture (orientation préférentielle) selon une direction donnée.

Pour réaliser cette distribution IND un seul grain bien texturé selon le gradient thermique  $G$  a été sélectionné comme montré sur la figure 4.34-B.

On remarque que la distribution des normales est contenue dans le plan  $x - y$ , plan (001), que ce soit sur la projection selon l'axe  $x$  ou  $z$ . De plus, la densité de distribution des normales est maximale selon la direction  $z$ . En effet, la distribution maximale est située sur la périphérie de la projection selon l'axe  $z$  (fig. 4.35-A), ou sous la forme d'une ligne traversante continue correspondant à l'axe  $z$  sur la projection selon l'axe  $x$  (fig. 4.35-B). Donc, dans le grain analysé, nous avons une direction cristallographique préférentielle portée selon l'axe  $z$ , soit selon le gradient thermique  $G$ , pour les normales à l'interface solide-liquide.

De plus, la distribution IND obtenue pour ce grain spécifique de l'échantillon est équivalente à celle étendue à l'ensemble de celui-ci. Donc l'ensemble de l'échantillon est bien orienté selon une direction cristallographique préférentielle portée le long du gradient thermique  $G$ . La carte de texture EBSD nous permet d'identifier cette direction comme étant la direction  $\langle 110 \rangle$ .





---

## Chapitre 5

# SIMULATION, MODÉLISATION DE LA CROISSANCE DENDRITIQUE PAR CHAMP DE PHASE

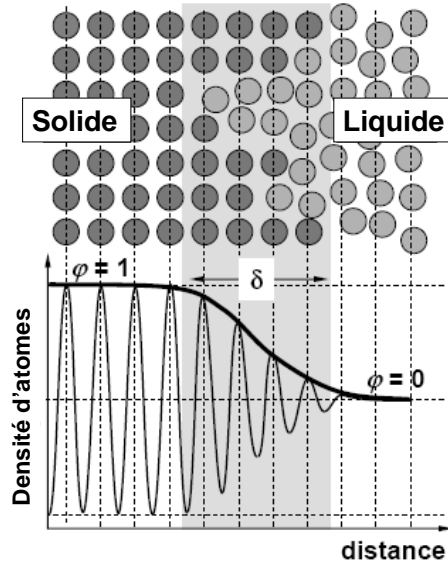
---

La modélisation par champ de phase est actuellement l'une des méthodes de simulation les plus utilisées pour la croissance dendritique et les problèmes de mouvements de frontières libres. La méthode consiste à introduire une variable de champ de phase,  $\phi(x, t)$ , variable qui est un paramètre d'ordre représentant l'état de la matière localement. Cette variable est comprise entre deux valeurs représentant l'état liquide et solide, par exemple 0 et 1. L'approche par champ de phase est fondée sur le concept des interfaces diffus, consistant à représenter l'interface solide-liquide non pas par un saut discontinu, mais selon une transition continue de  $\phi$  sur une certaine épaisseur d'interface  $\delta$  (un des paramètres de simulation). Physiquement, la variable de champ de phase  $\phi$  peut être interprétée comme étant un paramètre d'ordre représentant l'amplitude spatiale de la densité d'atomes [129], voir figure 5.1. Cependant, pour des raisons de finesse de maillage et de temps de calcul, l'épaisseur de l'interface  $\delta$  doit être choisie de manière à être nettement plus grande que l'épaisseur effective de l'interface (2-3 nm). Le principal avantage d'une telle méthode est que l'interface n'a pas besoin d'être "suivi" puisque le modèle peut être facilement appliqué sur un maillage fixe.

Différents formalismes et formulations ont été proposés. La plupart reposent sur un traitement thermodynamique, à partir d'une fonctionnelle d'entropie ou d'énergie. Le modèle de Tiller [130] est utilisé pour modéliser l'évolution du champ de soluté alors que le modèle originel de Warren et Boettinger [131] pour un alliage binaire est adopté pour l'équation de phase. Boettinger *et al.* [129] proposent l'utilisation d'une fonctionnelle d'énergie libre :

$$F = \int \left[ f(\phi, c, T) + \frac{\varepsilon_c^2}{2} |\nabla c|^2 + \frac{\varepsilon_\phi^2}{2} |\nabla \phi|^2 \right] dV \quad (5.1)$$

où  $f(\phi, c, T)$  est la densité d'énergie libre et  $\varepsilon_c, \varepsilon_\phi$  sont des coefficients énergétiques associés aux gradients de soluté et de phase. Les dérivées fonctionnelles de  $F$ , par rapport à la phase



**FIG. 5.1:** Représentation schématisée d'une interprétation possible de la variable de champ de phase  $\phi$  (adaptée de [129]).

et à la concentration, mènent à deux équations différentielles aux dérivées partielles décrivant l'évolution en fonction du temps de  $c$  et de  $\phi$ . Ces équations différentielles partielles couplées sont résolues, généralement, par une méthode de différences finies ou d'éléments finis sur un maillage fixe, avec un schéma en pas de temps explicite.

La méthode par champ de phase a été appliquée avec succès à la solidification de métaux purs [71, 132], d'alliages binaires [130, 131, 133], à la croissance eutectique [134] et à la croissance 3D [10, 132]. De plus, des formulations pour des systèmes multi-composés et multi-phasés ont été développées [130, 135]. Des études comparées détaillées ont démontré que la cinétique de croissance de la pointe de dendrite, prédite par champ de phase, est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux [41] et la théorie de solvabilité [136], tant que l'épaisseur de l'interface reste suffisamment faible. Cependant, les performances informatiques imposent une limite inférieure de cette épaisseur d'interface, ce qui induit des artéfacts tels qu'une augmentation artificielle du piégeage de soluté. Dans le but de limiter ces effets, les modèles de champ de phase "classiques" ont été améliorés par des termes correctifs [137, 138].

La modélisation par champ de phase permet de conforter les résultats analytiques obtenus pour des dendrites ayant crû dans des échantillons massifs solidifiés à partir de la phase liquide. Elle devient particulièrement intéressante quand aucune solution analytique n'est possible, et dans notre cas lorsque les directions de croissance varient.

Nous ne redévelopperons pas ici tout le formalisme obtenu à partir de l'équation 5.1. Nous n'avons, en effet, fait qu'utiliser le logiciel développé au laboratoire pour résoudre les deux équations différentielles régissant les évolutions du champ de phase et de la composition. Implanté sur des machines parallèles à mémoire distribuée, ce logiciel permet notamment

---

de fixer les différents paramètres entrant dans le développement de l'énergie interfaciale (équation 2.7).

Ce code de champ de phase demande trois fichiers de données : Le premier donne des informations sur le cas étudié (taille du domaine, température initiale (surfusion), épaisseur de l'interface, taux de refroidissement, nombre de germes, rayon des germes, position des germes); Un second donne les propriétés physiques du matériau (coefficient de diffusion, chaleur latente spécifique, masse molaire, coefficients d'anisotropie  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ ); Enfin, un troisième fichier concerne le diagramme de phase tabulé de l'alliage considéré.

Les paramètres des fichiers de données les plus importants et leurs caractéristiques sont donnés ci-après :

- Le nombre de noeuds de la simulation doit être un multiple du nombre de processeurs demandé pour réaliser le calcul en parallèle. On choisira donc de préférence un nombre qui a de nombreux diviseurs. Basé sur une méthode de volumes finis où on considère des noeuds aux centres des cellules, le programme a été modifié en modèle de différences finies dans lesquelles il y a un noeud à chaque intersection de cellules. On a donc nombre de noeuds = nombre de cellules + 1 en 1D.
- Conditions aux frontières : elles peuvent être du type système fermé ou périodique.
- La température initiale doit être donnée un peu en dessous du liquidus afin de créer une force motrice suffisante pour éviter la disparition du germe initial.
- L'épaisseur de l'interface diffus  $\delta$  doit comprendre au minimum 5 ou 6 mailles.
- Comme la méthode choisie est explicite, il faut veiller à ce que le nombre de Fourier pour l'équation de diffusion reste plus petit que  $\frac{1}{6}$  en 3D. Par ailleurs, l'interface diffus ne doit pas avancer de plus d'une maille au cours d'un pas de temps. Le programme ajuste automatiquement le pas de temps en fonction de ces critères et des paramètres du calcul.
- L'anisotropie est gérée par une fonction appelée *faniso* et est donnée par une relation de la forme :

$$\epsilon = \bar{\epsilon}\eta(n_x, n_y, n_z) \quad (5.2)$$

où :

$$\vec{n} = \frac{\vec{\nabla}\phi}{\|\vec{\nabla}\phi\|}^1 \quad (5.4)$$

$\eta$  est une fonction utilisateur dont il faudra de plus connaître les dérivées selon le vecteur normal, *i.e.*  $\partial\eta/\partial n_{x,y,z}$ . La relation utilisée, est celle donnée par Fehlnner et Vosko [36] pour la symétrie cubique, voir équation 2.7. Les trois paramètres  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  sont entrés dans le fichier des propriétés physiques du matériau.

- Le diagramme de phase Al-Zn au départ était linéarisé mais vu la forme “cigare” du fuseau, une version tabulée a été intégrée, dont les valeurs obtenues par Thermocalc sont présentées dans le tableau situé en annexe.

Pour trouver les valeurs à implémenter ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ ), on s’est tout d’abord basé sur les travaux réalisés par Alain Karma [38, 132, 136]. Or, Karma n’utilise pas la convention de Fehlnner et Vosko [36] (développée dans notre modèle), mais celle de Chan *et al.* [31] où pour rappel, l’énergie interfaciale est exprimée en termes d’harmoniques sphériques avec des coefficients  $\varepsilon_4, \varepsilon_6, \varepsilon_8$  (voir équation 2.8).

Les correspondances entre les termes ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ ) et ( $\varepsilon_4, \varepsilon_6, \varepsilon_8$ ) sont données par :

$$\varepsilon_1 = \frac{15}{8\sqrt{\pi}}\varepsilon_4 \quad (5.5)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{13}{40\sqrt{\frac{\pi}{13}}}\varepsilon_6 \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{0.135}{8\sqrt{\frac{\pi}{17}}}\varepsilon_8 \quad (5.7)$$

Un premier but a été de valider le programme de champ de phase sur les résultats obtenus par Haximali, Karma [38] en thermique uniforme (croissance équiaxe). Les valeurs des  $\varepsilon_i$  équivalentes à celles de ces auteurs se trouvent dans le tableau 5.1.

Les valeurs d’anisotropie sont corrigées pour compenser les effets de l’anisotropie de maillage selon la relation :

$$\varepsilon_4^{eff} = 0.8802\varepsilon_4 - 0.0059 \quad (5.8)$$

---

<sup>1</sup>avec  $\phi = 0$  dans le liquide et  $\phi = 1$  dans le solide, la normale qui pointe du solide vers le liquide est

$$\vec{n}_{sl} = -\frac{\vec{\nabla}\phi}{\|\vec{\nabla}\phi\|} \quad (5.4)$$

$C_0$ % pct pds Zn	direction de crois- sance	$\varepsilon_4$	$\varepsilon_6$	$\varepsilon_8$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$
10	$\langle 100 \rangle$	0.02	0	0	0.021	0	0
50	$\langle 320 \rangle$	0.06	-0.02	0	0.063	-0.018	0
90	$\langle 110 \rangle_{hyperbranchée}$	0.02942	-0.02	0	0.0311	-0.018	0
90	$\langle 110 \rangle$	0	-0.022	0	0	-0.02	0

**TAB. 5.1:** Valeurs des  $\varepsilon_i$  implémentées dans nos calculs de champ de phase. Les coefficients  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_6$ ,  $\varepsilon_8$  proviennent des calculs de champ de phase d'Haximali [38] et  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  en sont déduits grâce aux relations d'équivalence (5.5,5.6,5.7).

où  $\varepsilon_4^{eff}$  est la valeur effective du coefficient d'anisotropie et  $\varepsilon_4$  la valeur implémentée dans le code. Cette correction est déterminée pour le terme cubique  $\varepsilon_4$  lorsque la dendrite a ses axes principaux du système cubique alignés sur le maillage. Bien entendu cette correction est dépendante de la taille de la maille et la relation (5.8) n'a un sens que pour les cas présentés ici, avec une taille de maille fixée à  $0.1\mu\text{m}$ .

Les paramètres des propriétés physiques utilisées pour chaque composition lors du calcul par champ de phase se trouvent dans le tableau 5.2.

Dans un premier temps nous avons reproduit les dendrites équiaxes obtenues par Haximali, Karma [38], la surfusion imposée est de 3K, la vitesse de refroidissement de l'ordre de 50 K/s. Ensuite lorsque le calcul ne diverge pas et que la dendrite équiaxe semble correcte, on réalise alors une croissance colonnaire où le gradient thermique  $G$  est égal à 100 K/cm selon l'axe  $y$ .

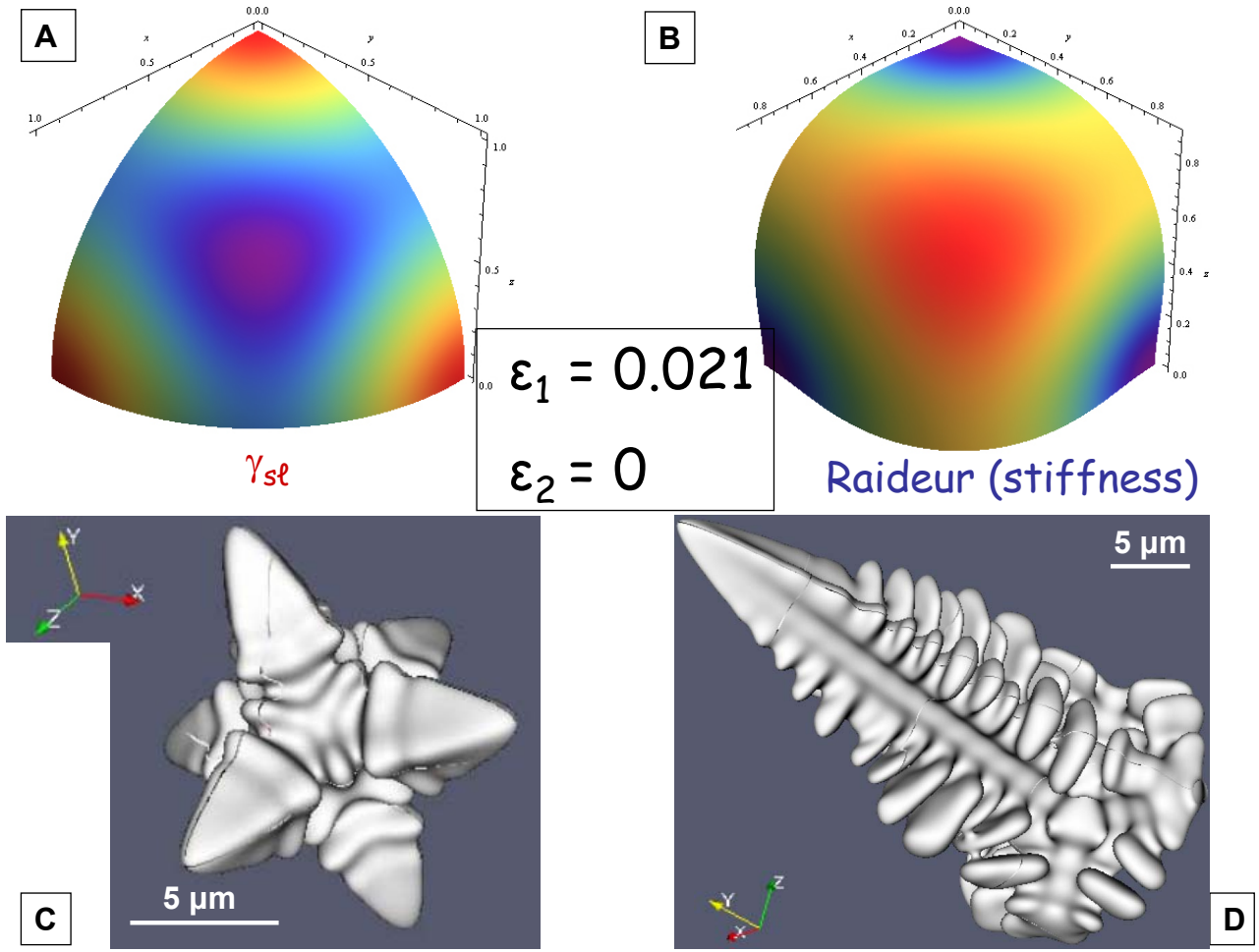
$C_0$ % pct pds Zn	direction de crois- sance	coeff. de Gibbs- Thomson [Km]	volume molaire [m <sup>3</sup> /mol]	chaleur latente [J/m <sup>3</sup> ]	chaleur spécifique volumique [J/Km <sup>3</sup> ]	ordre d'har- monique maximal
10	$\langle 100 \rangle$	$10^{-7}$	$7.48 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^9$	$2.4 \times 10^6$	4
50	$\langle 320 \rangle$	$10^{-7}$	$8 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^9$	$3 \times 10^6$	6
55	$\langle 110 \rangle_{seaweed}$	$10^{-7}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$7.28 \times 10^8$	$3.17 \times 10^6$	6
90	$\langle 110 \rangle_{hyperbranchée}$	$10^{-7}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$7.28 \times 10^8$	$3.17 \times 10^6$	6
90	$\langle 110 \rangle$	$10^{-7}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$7.28 \times 10^8$	$3.17 \times 10^6$	6

**TAB. 5.2:** Valeurs d'anisotropie implémentées dans le code après correction des effets de maillage et paramètres physiques utilisés dans les calculs de simulation par champ de phase.

**Dendrites  $\langle 100 \rangle$  :**

L'anisotropie d'ordre 4 peut facilement être introduite en n'implémentant que le terme  $\varepsilon_1$  (ou  $\varepsilon_4$ ). La figure 5.2 donne un exemple de résultat obtenu avec les conditions et paramètres indiqués précédemment. La figure 5.2-A montre tout d'abord le  $\gamma$ -plot correspondant alors que la figure 5.2-B représente la raideur de l'interface (équation 2.15). La raideur a été calculée à l'aide du formalisme du  $\xi$ -vecteur, grâce à un module développé sur Mathematica par J. Friedli [139]. Le code de couleur représente les valeurs du  $\gamma$ -plot ou de la raideur (rouge : max, bleu : min). Le maillage utilisé pour des calculs de champ de phase a pour dimension 300x300x300 noeuds, avec une taille de maille de  $0.1\mu\text{m}$ , le pas de temps vaut  $2.5 \cdot 10^{-5}$  s et la dendrite équiaxe présentée sur la figure 5.2-C a été obtenue après 0.2 s pour une surfusion de 3K. La déstabilisation suivant les trois directions  $\langle 100 \rangle$  est parfaitement visible, de même que les protubérances qui vont donner naissance aux bras secondaires. La durée du calcul est d'environ 5h sur le calculateur Mizar (32 processeurs). On peut diminuer ce temps en ne représentant qu'un huitième de la dendrite en train de croître, moyennant la définition de bonnes conditions aux limites sur les plans frontières (plans de symétrie pour la dendrite d'ordre 4).

La figure 5.2-D représente une dendrite qui a crû avec la même anisotropie dans un gradient thermique  $G$  de 100 K/cm selon l'axe  $y$  à une vitesse de 4 mm/min et une surfusion initiale du germe de 4K. On observe aisément les bras secondaires à 90 deg. du tronc primaire.



**FIG. 5.2:** Simulation par champ de phase pour  $\varepsilon_1 = 0.021$  et  $\varepsilon_2 = 0$ , (A) représentation de  $\gamma_{sl}$ , (B) de la raideur (stiffness), (C) dendrite équiaxe et (D) dendrite colonnaire de type  $\langle 100 \rangle$ .

### Dendrites $\langle 320 \rangle$ :

En implémentant comme Karma [38] une anisotropie d'ordre 4 trois fois plus élevée et un terme  $\varepsilon_2$  négatif égal à -0.018, on peut obtenir une dendrite de type  $\langle 320 \rangle$  comme montré sur la figure 5.3-C,D.

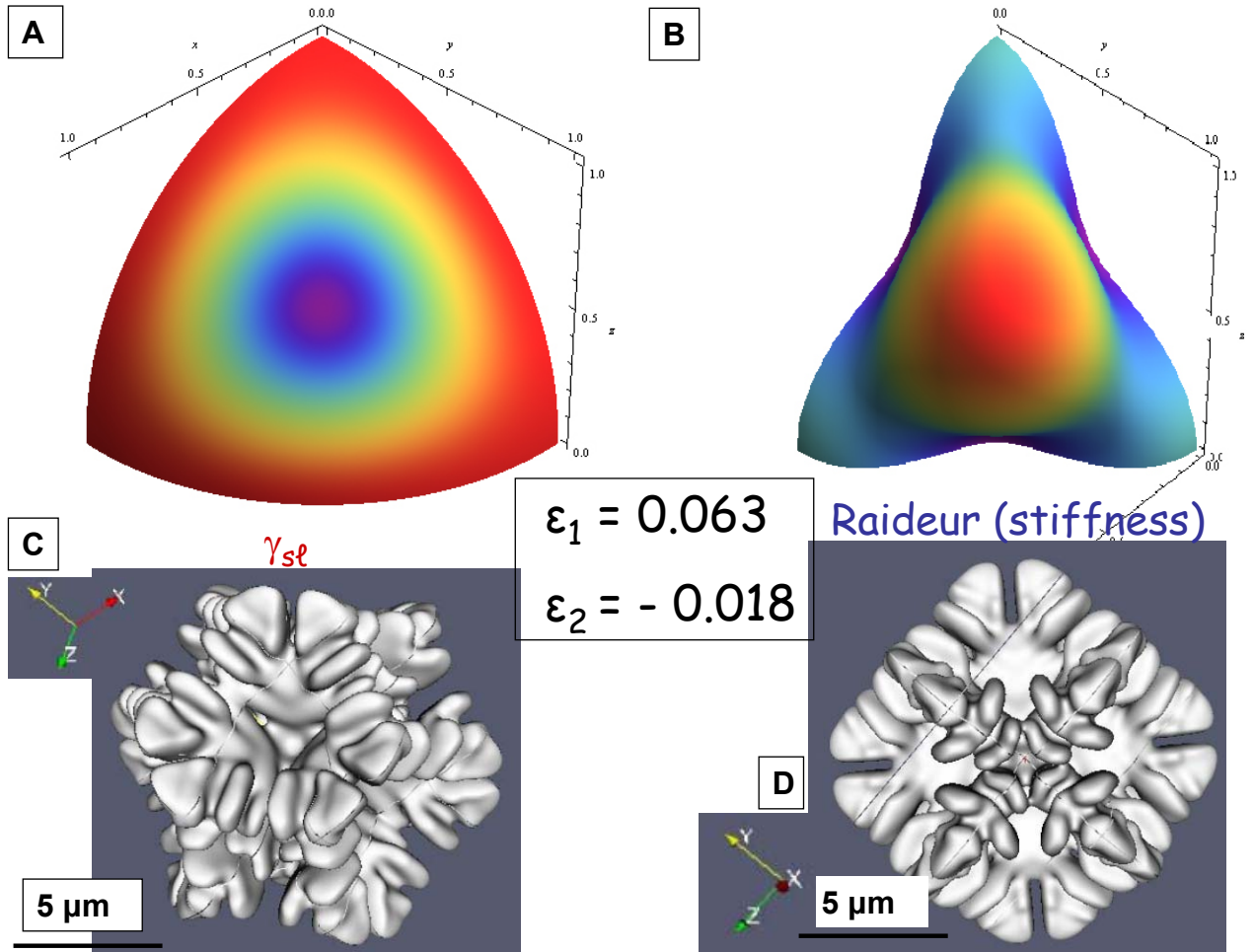
Au regard de l'allure de  $\gamma_{sl}$  (figure 5.3-A), celle-ci semble dégénérée dans le plan (001). Cependant lorsqu'on observe les deux courbures principales de  $\gamma_{sl}$ , l'une est quasi constante alors que la seconde présente un maxima dans la direction  $\langle 110 \rangle$ . On se trouve dans un cas limite typique, où plutôt que de se fier à l'allure de  $\gamma_{sl}$ , la raideur paraît plus indiquée.

Celle-ci (figure 5.3-B) présente effectivement des minima situés selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Et pourtant, nous obtenons des dendrites équiaxes  $\langle 320 \rangle$  !

Une valeur de 6 pct pour l'ordre 4 paraît exagérément élevée, mais Haximali et Karma [38] ont dû prendre une telle valeur afin d'obtenir une croissance  $\langle 320 \rangle$ . En effet, pour une valeur plus faible, il n'est pas possible d'obtenir cette direction de croissance. Karma [38] néglige le terme de 3<sup>ème</sup> ordre de  $\gamma_{sl}$ , ce qui soulève la question de son intérêt dans le cas présent. En

effet introduire une valeur non nulle  $\varepsilon_3$  (ou  $\varepsilon_8$ ) permettrait de diminuer celle du 1<sup>er</sup> ordre et peut être d'obtenir une croissance de type  $\langle 320 \rangle$ . Par manque de temps, nous n'avons pas pu explorer plus avant cette hypothèse.

Si l'on s'attarde sur la figure 5.3-D présentant la dendrite équiaxe avec l'axe  $x$  pointant perpendiculairement à l'image, on peut identifier les 4 branches au 1<sup>er</sup> plan comme étant équivalentes aux directions  $[320], [302], [3\bar{2}0]$  et  $[30\bar{2}]$ , l'axe  $x$  correspondant alors à la direction  $[100]$ . A noter que 4 directions croissent à environ 22 deg. en dessous de ces dernières selon les directions  $[230], [203], [2\bar{3}0]$  et  $[20\bar{3}]$ . Ces "doublets", *e.g.*  $[230]$  et  $[320]$ , croissant symétriquement autour de  $[110]$  sont particulièrement visibles dans le plan  $YZ$  de la figure 5.3-D ou pointant vers l'observateur dans la figure 5.3-C.



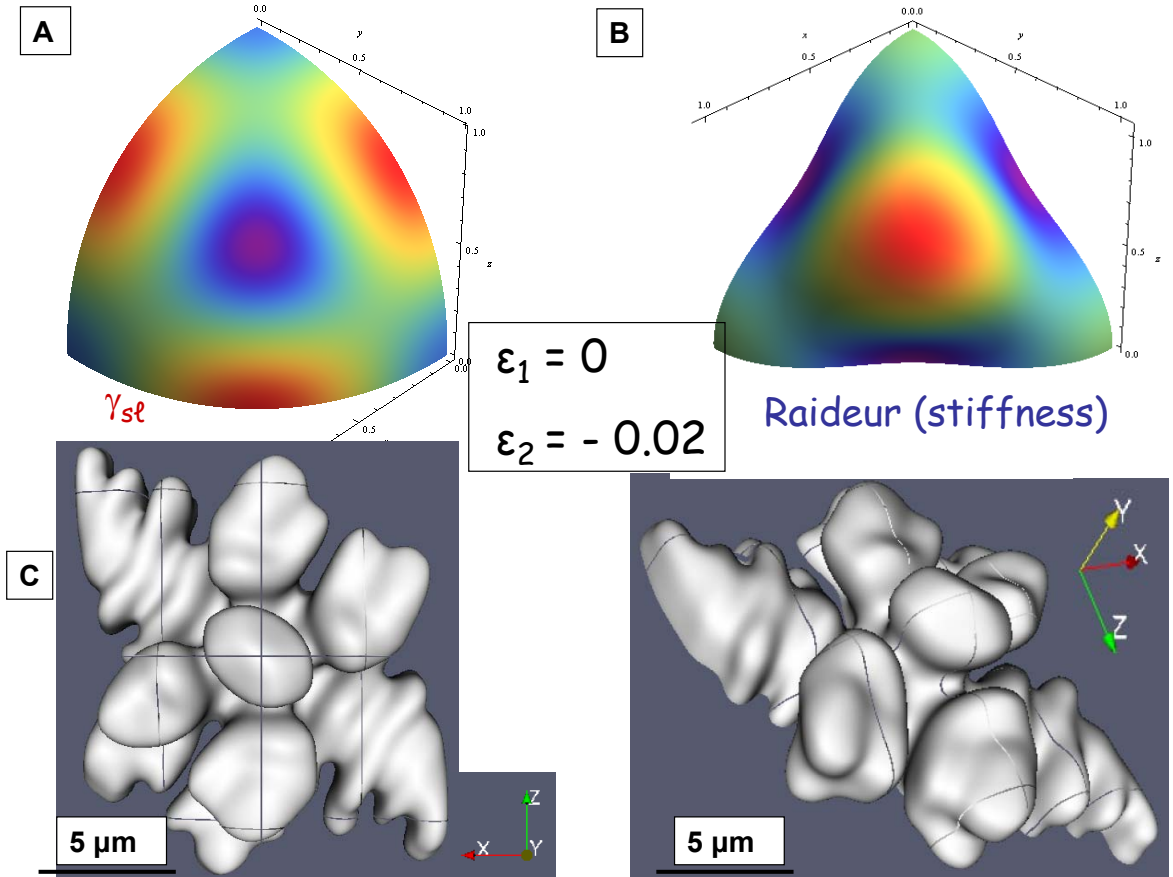
**FIG. 5.3:** Simulation par champ de phase pour  $\varepsilon_1 = 0.063$  et  $\varepsilon_2 = -0.018$ , (A) représentation de  $\gamma_{sl}$ , (B) de la raideur (stiffness) (C)(D) dendrites équiaxes de type  $\langle 320 \rangle$  à  $t = 0.2$  s pour une surfusion de 3K.



### Dendrites $\langle 110 \rangle$ :

Pour obtenir une dendrite de type  $\langle 110 \rangle$  le terme d'anisotropie du 1er ordre est annulé et seul le terme du 2<sup>ème</sup> ordre est implémenté. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 5.4.

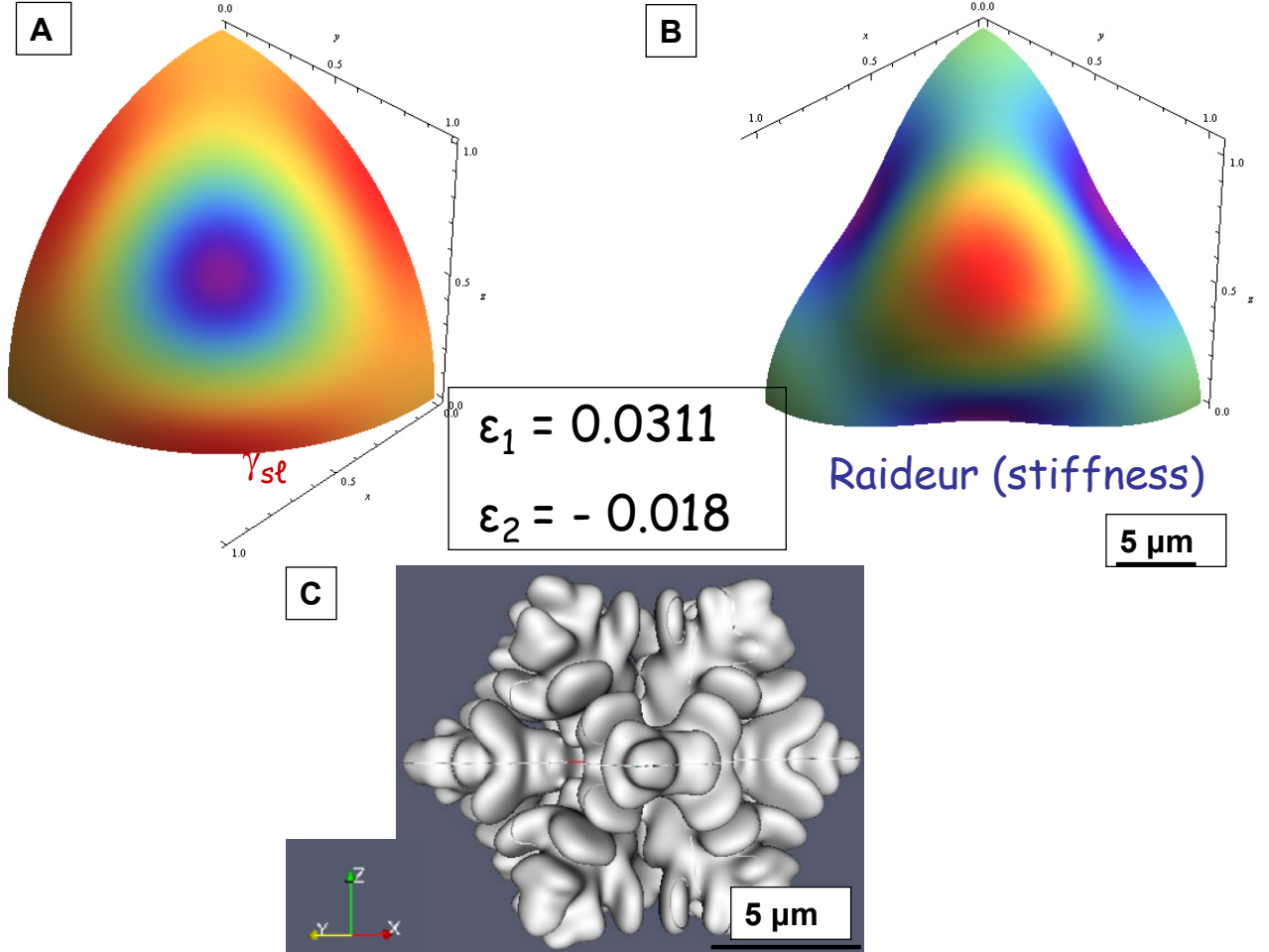
Au départ, la pointe de la dendrite simulée a une symétrie de révolution mais ne la conserve pas longtemps lorsque les premières branches secondaires apparaissent, sa section devient quasiment rectangulaire. La vue de dessus permet de bien visualiser les 6 bras secondaires de part et d'autre du tronc primaire, 2 bras à 90 deg. et 4 autres à 60 et 120 deg. les uns des autres.



**FIG. 5.4:** Simulation par champ de phase pour  $\varepsilon_1 = 0$  et  $\varepsilon_2 = -0.02$ , (A) représentation de  $\gamma_{sl}$ , (B) de la raideur (stiffness), (C),(D) dendrites de type  $\langle 110 \rangle$ , à  $t = 0.2$  s pour une surfusion de 3K et ce sous deux projections différentes (C, D).

### Dendrites $\langle 110 \rangle$ hyperbranchées :

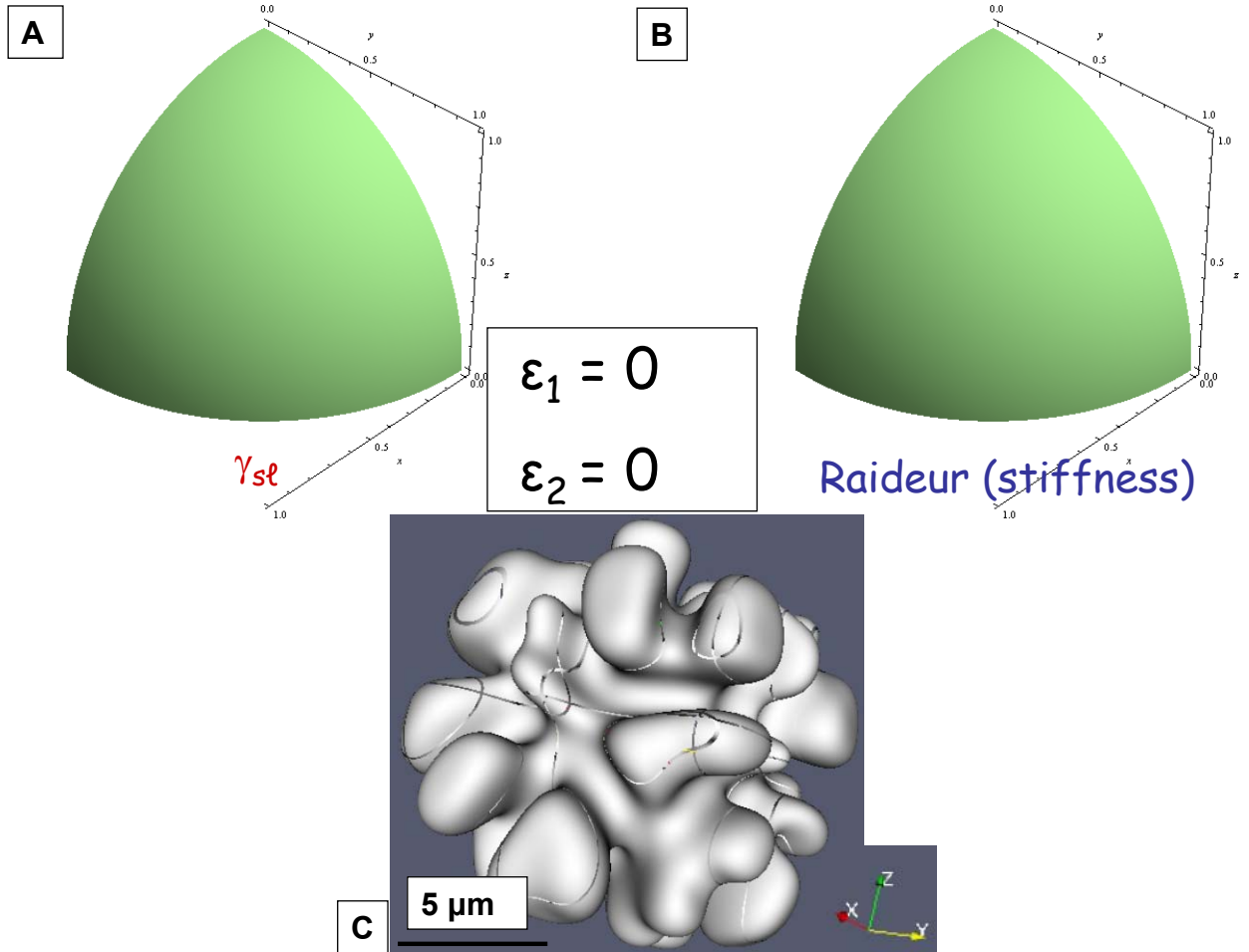
Des dendrites  $\langle 110 \rangle$  qualifiées d'hyper-branchées ont pu être obtenues en reprenant les mêmes conditions que celles utilisées précédemment pour les dendrites  $\langle 110 \rangle$  et en ajoutant un terme d'anisotropie  $\varepsilon_1$  de 0.0311. Ce type de dendrites a été qualifié par Karma [38] d'hyperbranchée car elles se développent avec des branches croissant toutes simultanément (voir figure 5.5).



**FIG. 5.5:** Simulation par champ de phase  $\varepsilon_1 = 0.0311$  et  $\varepsilon_2 = -0.018$ , (A) représentation de  $\gamma_{sl}$ , (B) de la raideur (stiffness), (C) dendrite équiaxe de type  $\langle 110 \rangle$  hyperbranchée à  $t = 0.2$  s pour une surfusion de 3K.

### Dendrites seaweed :

Afin d'obtenir une croissance seaweed les termes  $\varepsilon$  ont tous été annulés (en tenant compte des corrections liées à l'anisotropie du maillage). Une multitude de branchements croissent sans direction privilégiée (fig. 5.6). Ceci montre que l'anisotropie de maillage a été bien corrigée.



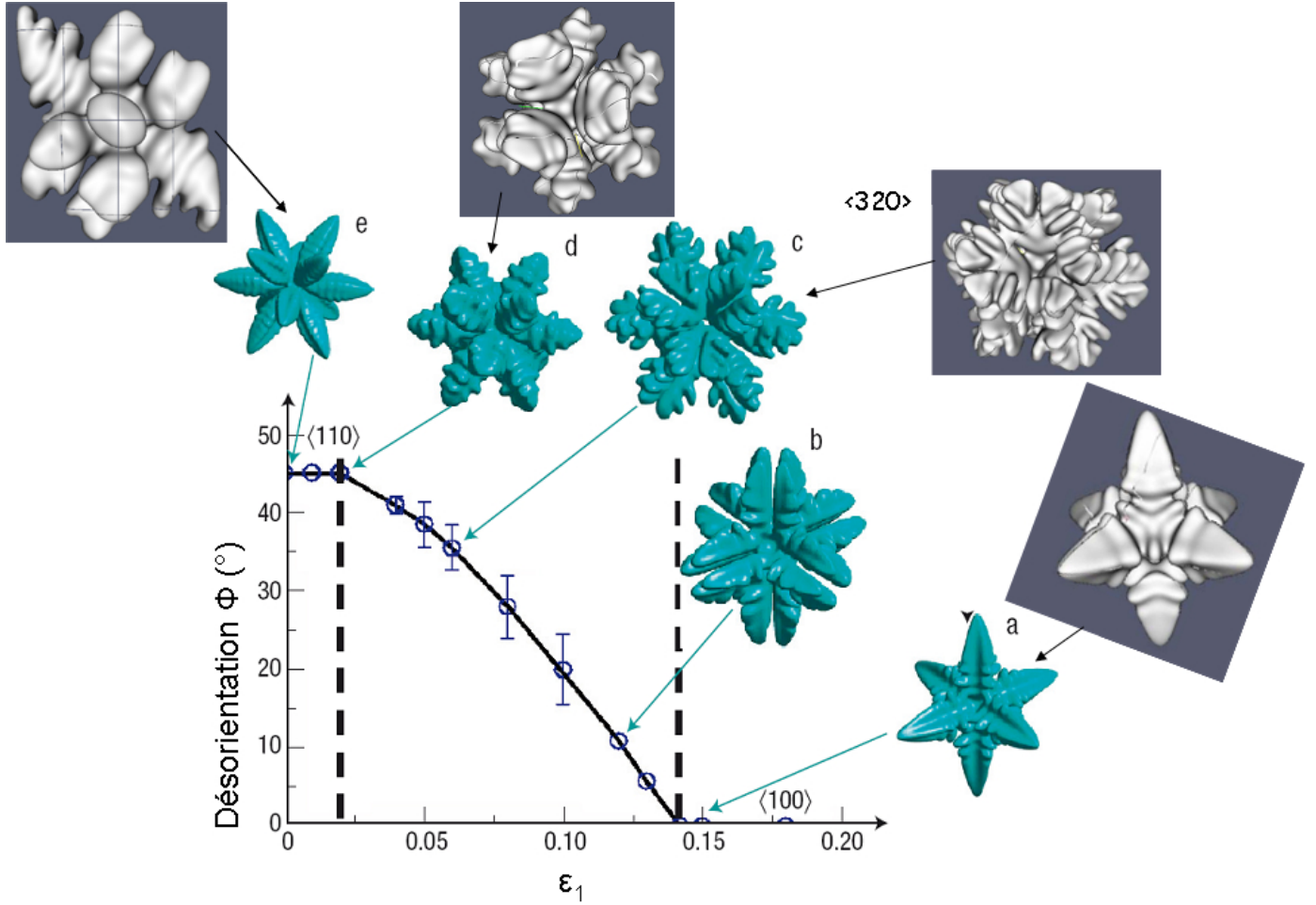
**FIG. 5.6:** Simulation par champ de phase  $\varepsilon_1 = 0$  et  $\varepsilon_2 = 0$  (pas d'anisotropie), (A) représentation de  $\gamma_{sl}$ , (B) de la raideur (stiffness), (C) structure équiaxe de type seaweed pour une surfusion de 3K.

**Globalement :**

La figure 5.7 compare les différentes croissances équiaxes obtenues par Haxhimali *et al* [38] et par notre propre code et ce, pour des valeurs de  $\varepsilon_1$  variable et  $\varepsilon_2$  fixée à -0.02. Chaque couple  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$  correspond à différentes simulations débutant chacune par un germe sphérique.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont très semblables et révèlent que la transition entre les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  n'est pas discontinue, mais bien continue comme l'on montré les résultats expérimentaux. La direction de croissance varie donc de manière continue en fonction des valeurs de  $\varepsilon_1$ . Les directions sont contenues dans un plan (001), et la désorientation  $\phi$  entre les directions de croissance dans ce plan et les axes principaux du cristal, variant de 0 à  $\pi/4$ . Par symétrie, les structures pour  $0 < \phi < \pi/4$  sont hyperbranchées, développant 24 branches croissant simultanément, contrairement aux 6 et 12 branches, respectivement, pour les dendrites  $\langle 100 \rangle$  ( $\phi = 0$ ) et  $\langle 110 \rangle$  ( $\phi = \pi/4$ ). A noter que, contrairement aux expériences, ces simulations ne reproduisent pas les structures seaweed observées en début et en fin de transition. Il est probable que l'intensité de l'anisotropie est trop élevée dans les calculs, comparée par exemple au terme  $\varepsilon_4$  mesuré par Napolitano *et al.* [27] sur Al-Sn.

Par ailleurs la composante  $\varepsilon_3$  intervient peut-être aussi dans l'influence du zinc sur l'aluminium, même si pour des métaux purs cubiques, ce terme est trouvé très petit par des calculs de dynamique moléculaire [140].



**FIG. 5.7:** Simulations par champ de phase montrant les différentes croissances équiaxes obtenues par Haxhimali *et. al* [38] en vert et par notre propre code en gris et ce, pour différentes valeurs de  $\epsilon_1$  et celle d' $\epsilon_2$  fixée à -0.02. Au lieu d'un changement abrupt de la direction  $\langle 100 \rangle$  à  $\langle 110 \rangle$ , Haxhimali *et. al* ont également démontré par champ de phase, qu'on a une variation continue de  $\phi=0$  (dendrites  $\langle 100 \rangle$ ) à 45 degrés (dendrites  $\langle 110 \rangle$ ) sur une large gamme de  $\epsilon_1$  comprise entre les deux lignes pointillées. La barre d'erreur reflète l'incertitude associée avec un changement de direction de croissance durant la lente relaxation de la croissance stationnaire.



---

# Chapitre 6

## CONCLUSIONS

---

### 6.1 Conclusions

Les analyses des structures de solidification développées dans des échantillons d'Al-Zn obtenus par solidifications directionnelle et Bridgman sur un large domaine de concentrations ont démontré que :

- I L'aluminium a une faible anisotropie de l'énergie interfaciale en comparaison d'autres métaux tels que le nickel ou le zinc. Lorsque l'on ajoute du zinc dans l'aluminium, une transition continue entre les directions de croissance  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  s'opère entre 25 et 60 pct pds de Zn. En dessous de 25 pct pds de Zn, les dendrites croissent selon  $\langle 100 \rangle$ , et au dessus de 60 pct pds de Zn, elles croissent selon  $\langle 110 \rangle$ .
- II Au début et en fin de transition de la direction de croissance, soit pour 30-35 pct et 55 pct pds de Zn, des structures de type seaweed, mais texturées, ont été observées. Entre ces valeurs, nous avons retrouvé des dendrites hyperbranchées de type  $\langle 320 \rangle$  par exemple pour une composition de 50 pct pds de Zn.
- III La transition d'orientation ne semble pas dépendre de la vitesse de croissance puisque pour les deux types de solidification, dans l'intervalle  $67\mu\text{m/s}$  à  $3\text{ mm/s}$ , les mêmes directions de croissance ont été observées. Malgré le fait que le taux de refroidissement ne diffère que d'un facteur 2.5, la vitesse de croissance diffère d'un facteur 50, ce qui élimine probablement une possible compétition entre l'attachement cinétique et l'anisotropie de l'énergie interfaciale dans cette gamme de vitesse.
- IV Une analyse en deux dimensions dans un plan (001) a permis d'interpréter les changements d'orientation de croissance comme une variation linéaire des termes de quatrième et huitième ordre de l'anisotropie de la raideur moyenne de l'énergie interfaciale solide-liquide et ce, en fonction de la concentration en zinc.
- V Près du début et de la fin de la transition de l'orientation des directions de croissance, on a pu montrer que le minimum de la raideur de l'interface est caractérisé par une dérivée seconde, également nulle. C'est probablement pourquoi des structures de type

“seaweed” ont été observées au lieu de dendrites conventionnelles pour ces compositions.

- VI Dans les échantillons dendritiques, l'évolution des textures de direction  $\langle hk0 \rangle$  et des densités de grains dans des sections transverses peuvent dépendre de plusieurs facteurs dont : la densité de grains initiale, la multiplicité des directions  $\langle hk0 \rangle$ , la composition du soluté (*via* la surfusion), *etc.* Cependant, la sélection semble avoir opéré après 2 mm de croissance dans les trois échantillons de types dendritiques  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 320 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . Alors que pour les échantillons seaweed  $\langle 210 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , la distance caractéristique de l'évolution de la texture et de la densité de grains est quasi-doublée.
- VII Parallèlement à l'évolution de la texture, la densité de grains dans les coupes transverses diminue avec la distance à la surface de germination. Les grains colonnaires dendritiques apparaissent quasi équiaxes en coupe transverse, alors que pour les échantillons seaweed, nous avons un facteur d'élongation de forme de 2. Le facteur d'élongation des “seaweeds” est lié à leurs morphologies de croissance : ceux-ci semblent croître sous forme de couches (strates) parallèles aux plans (001).
- VIII Proche de la composition eutectique (94 pct pds Zn), la direction de croissance  $\langle 110 \rangle$  est conservée pour les alliages hypo-eutectiques, alors que les dendrites de Zn dans les alliages hypereutectiques possèdent un tronc primaire qui croît selon la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . L'aluminium n'influence pas suffisamment l'anisotropie de l'énergie interfaciale du zinc. Il faut par ailleurs remarquer que la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  du zinc n'est pas celle des plus proches voisins, contrairement aux directions  $\langle 110 \rangle$  de la phase fcc . De plus une relation cristallographique de cohérence a pu être déterminée pour les lamelles d'eutectique et ce, entre les plans denses de chaque phase, i.e.,  $\{111\}_{\text{fcc}} \parallel \{0001\}_{\text{hcp}}$ , et les directions denses, i.e.,  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\text{hcp}}$ .
- IX La technique de reconstitution 3D par coupes métallographiques successives a permis d'observer une dendrite colonnaire de type  $\langle 110 \rangle$  en 3D et de caractériser une structure seaweed de texture  $\langle 110 \rangle$  comme étant une croissance de type bicontinue, à la courbure moyenne quasi nulle et dont la surface spécifique est quasi le double d'une croissance dendritique conventionnelle.
- X Un modèle de champ avec un développement de l'anisotropie de l'énergie interfaciale sur le formalisme de Fehlnner et Vosko [36] a été utilisé et a permis de reproduire des croissances dendritiques équiaxes et colonnaires de types  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 320 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . Cependant il n'a pas été possible d'obtenir des structures seaweed texturées.



## 6.2 Perspectives

Les mesures et analyses effectuées au cours de ce travail de thèse, si elles ne résolvent pas toutes les questions liées à l'influence d'éléments de soluté sur les directions de croissance, ouvrent des perspectives intéressantes.

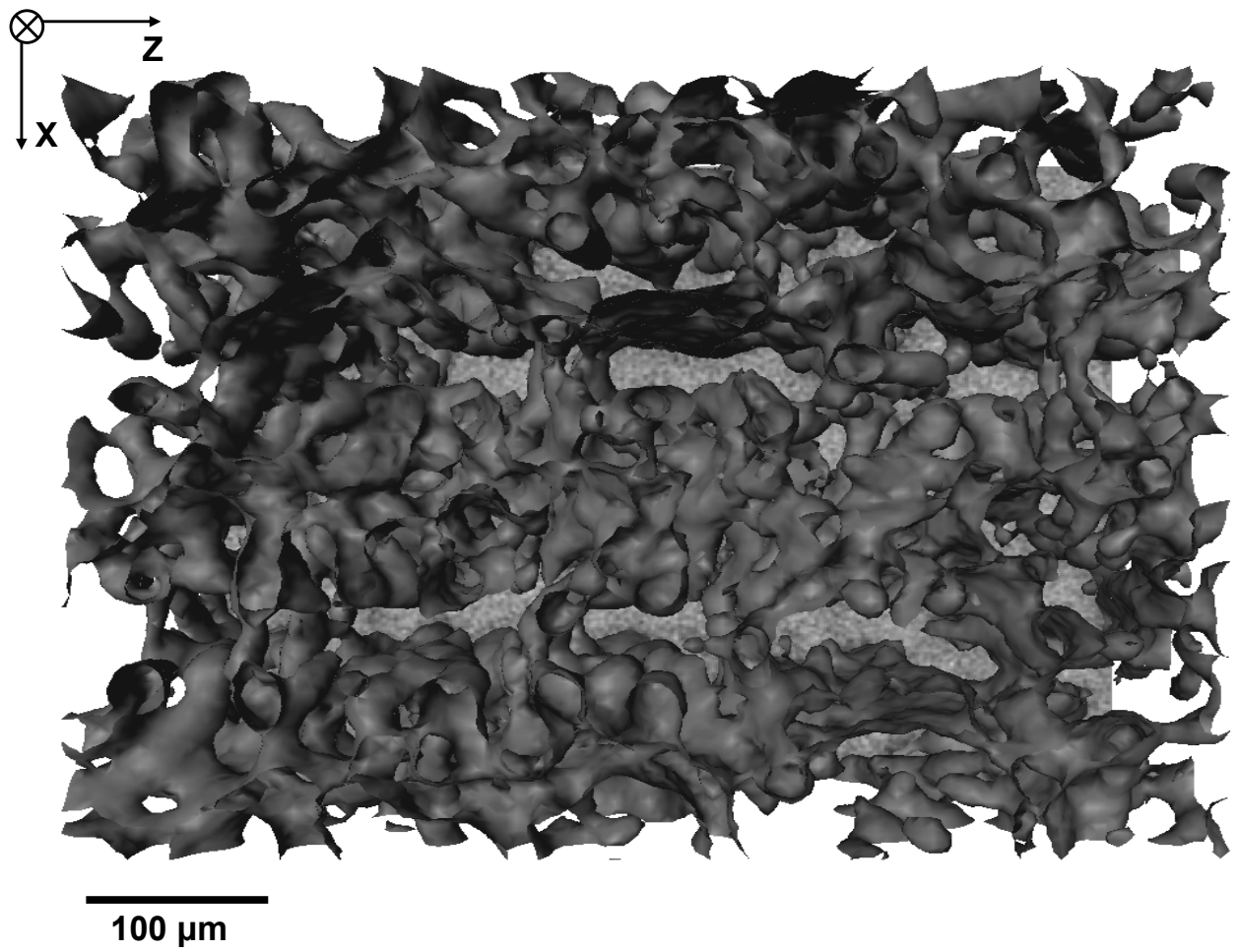
Les orientations dendritiques pourront à l'avenir être comparées de manières plus quantitative avec les résultats de champ de phase. L'anisotropie de l'énergie interfaciale (coefficients d'anisotropie  $\varepsilon_i$ ) pourrait être optimisée de manière à obtenir les maxima de la forme d'équilibre correspondant aux directions de croissance dendritiques.

Cependant, il serait utile de pouvoir directement évaluer l'anisotropie de  $\gamma_{sl}$  en fonction de l'ajout de soluté plutôt qu'indirectement sur les directions de croissance dendritique. Deux techniques paraissent possible : la première consiste à déterminer la forme des interfaces solide-liquide aux joints de grains en contact avec la phase liquide dans un gradient thermique donné [32] ; La seconde consiste à déterminer la forme d'une fine goutte de liquide en équilibre avec sa phase solide [18,26]. En utilisant la seconde technique, Napolitano et ses collaborateurs ont montré que l'anisotropie d'un alliage Al-Cu est d'environ 1% (coefficient  $\varepsilon_1$ ). D'autre part, des expériences antérieures ont montré que le Zn présente une anisotropie de 35% entre l'axe c et le plan basal [34]. Des études sont actuellement menées par J. Friedli au sein du laboratoire du LSMX pour essayer de quantifier l'anisotropie de  $\gamma_{sl}$  dans Al-Zn, (système cubique), ainsi que dans le plan basal pour le système hexagonal Zn-Al. Il faut souligner que ces mesures sont très délicates en raison de la très faible anisotropie.

Une question qui peut être soulevée est de savoir si cette transition observée pour l'alliage Al-Zn est également valable pour un autre élément d'addition que le Zn mais toujours hexagonal tel que le magnésium. Puisque, comme pour le zinc, le magnésium est hexagonal et le diagramme Al-Mg présente également un eutectique vers 37 pct pds, une série de lingots avec une composition comprise entre 5 et 35 pct pds de Mg pourrait être produite. De telles mesures semblent être en cours aux USA (Laboratoire de R. Trivedi Materials and Engineering physics, Aims (USA)).

Concernant les observations 3D, des résultats intéressants ont été obtenus récemment au Swiss Light Source, permettant tout comme le synchrotron de Grenoble, de réaliser de la tomographie X. Les résultats sont bien plus probants et le contraste bien meilleur pour Al-Zn permettant d'obtenir ainsi une reconstruction 3D comme montré sur la figure 6.1.

Sur la vue 3D (fig. 6.1) des couches (strates) de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur selon  $X$  sont observables : elles croissent selon l'axe  $Z$  (soit selon le gradient thermique  $G$ ), comme observé pour des coupes 2D pour un échantillon Al-35 pct pds Zn dans le chapitre 4. Ces couches doivent correspondre à des plans (001), bien que cela n'ait pas été vérifié. Une prochaine étape serait d'analyser ces résultats, d'en tirer des courbures moyennes et de les comparer aux résultats obtenus par la méthode des coupes métallographiques successives.



**FIG. 6.1:** Viualisation 3D d'un échantillon Al-55 pct pds Zn (structure seaweed texturée  $\langle 110 \rangle$ ) obtenue sous rayonnement synchrotron (le gradient thermique selon l'axe Z.)

---

# Chapitre 7

## APPENDIX

---

### 7.1 Modèle de microségrégation analogue à Brody-Flemings pour des diagrammes non-linéaires.

Le modèle de microségrégation développé ci-dessous a été intégré dans un programme informatique sous Visual C++. Il s'agit d'une boucle d'itération qui calcule la valeur de la fraction de solide  $f_s$  au moyen de l'équation (2.79) et la valeur de la concentration du liquide  $C_\ell$ . A chaque itération, la température diminue. Les données d'entrée sont les suivantes :

- La température initiale est égale à la température du liquidus de la concentration  $C_0$  donnée,
- la concentration du liquide est égale à la concentration  $C_0$ ,
- la fraction de solide au départ est nulle,

Deux conditions d'arrêt de la boucle : soit  $f_s=1$ , c'est-à-dire que la solidification est entièrement terminée et la température de fin de solidification est celle correspondant à la concentration du liquide sur le liquidus ; soit la concentration du liquide a atteint la concentration eutectique. Dans ce cas-là, il n'y a plus de croissance dendritique puisque tout le liquide restant va se transformer en eutectique.

Quelques remarques sont à noter :

- Le diagramme de phase Al-Zn a été tabulé à partir des données obtenues par le logiciel Thermocalc,
- une fonction demande à l'opérateur de choisir le type de solidification : soit de type Bridgman, soit solidification directionnelle,
- le coefficient de diffusion dans le solide varie en fonction de la composition et de la température.

Les résultats obtenus par ce modèle sont présentés dans le tableau 7.1 pour la solidification de type directionnelle et le tableau 7.2 pour la solidification de type Bridgman.

On remarque que, quelle que soit la composition de l'alliage et la méthode de solidification utilisée, la concentration du dernier liquide est celle de l'eutectique et la fraction de

$C_0$ [% pds]	$G$ [K/m]	$V$ [m/s]	$C_\ell$ [% pds]	$T_{liquidus}$ [°C]	$T_{solidus}$ [°C]	$t$ [s]	$f_{sol}$
10	1500	0.00125	39	643.79	580	15	1
50	1700	0.007	94	566.2	381	60	0.76
55	1500	0.00125	94	561.2	381	60	0.67
90	1000	0.001	94	427.12	381	30	0.26

**TAB. 7.1:** Paramètres de calculs pour une solidification directionnelle, ainsi que fractions de solide et concentrations en fin de solidification,  $C_\ell$  correspondant à la concentration du dernier liquide, et ce selon le modèle de Brody-Flemings développé lors ce travail de thèse.

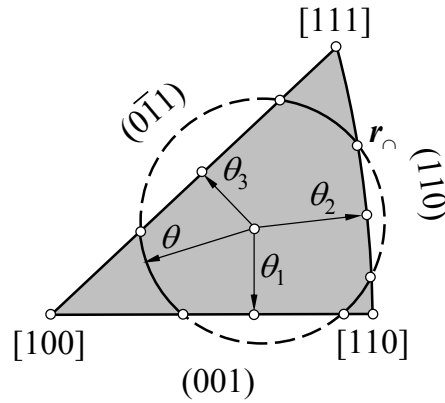
$C_0$ [% pds]	$G$ [K/m]	$V$ [m/s]	$C_\ell$ [% pds]	$T_{liquidus}$ [°C]	$T_{solidus}$ [°C]	$t$ [s]	$f_{sol}$
30	11000	0.000067	39	607.22	381	123	0.98
35	11000	0.000067	94	597.42	381	144	0.86
50	11000	0.000067	94	566.2	381	168	0.8
55	9000	0.000067	94	561.2	381	151	0.7
90	8000	0.000067	94	427.12	381	86	0.27

**TAB. 7.2:** Paramètres de calculs pour une solidification Bridgman ainsi que fractions de solide et concentrations en fin de solidification,  $C_\ell$  correspondant à la concentration du dernier liquide, et ce selon le modèle de Brody-Flemings développé lors ce travail de thèse.

solide finale atteint rarement 1, excepté pour un alliage Al-10 pct pds Zn en solidification directionnelle (où la concentration finale du liquide est de 39 pct pds Zn).

## 7.2 Distribution de l'angle caractérisant la direction cristallographique $\langle hkl \rangle$ la plus proche d'une direction fixée pour une famille de grains d'orientations aléatoires.

La probabilité  $dp_{hkl}(\theta)$  de trouver le gradient thermique  $G$  à un angle  $[\theta, \theta+d\theta]$  de la direction  $[hkl]$  la plus proche est donnée par l'arc de cercle présenté sur la figure 7.1, multiplié par  $d\theta$  et divisé par la surface du triangle unitaire soit  $\pi/12$ .



**FIG. 7.1:** Triangle unitaire montrant les intersections du cône  $\theta_{hkl}$  avec les trois frontières caractérisées par les plans (001), (110) et (011) et les trois valeurs caractéristiques  $\theta_1, \theta_2$  et  $\theta_3$  des cônes quand ils touchent tout juste les frontières.

Ainsi on obtient :

$$p'_{hkl}(\theta) = \frac{dp_{hkl}(\theta)}{d\theta} = \frac{12}{\pi} \sin \theta \int_{\phi_d} d\phi \quad (7.1)$$

où  $\phi_d$  représente le domaine des angles  $\phi$  contenus dans le triangle unitaire et correspondant à l'intersection sur la sphère unitaire du cône  $\theta_{hkl}$  (arcs de cercle en traits pleins sur la figure 7.1). Si ce cône n'intercepte pas les frontières du triangle (frontières constituées par les côtés du triangle), alors la valeur de l'intégrale définie dans l'équation 7.1 est simplement égale à  $2\pi$ . Si le cône intercepte une, deux ou trois frontières du triangle unitaire, les valeurs de  $\phi$  correspondantes à ces intersections doivent être déterminées afin d'obtenir la longueur totale des arcs de cercle contenue dans le triangle unitaire. Par exemple, la figure 4.19 montre le cas où le cône n'intercepte que les frontières reliant les directions [100] et [111], alors que la figure 7.1 montre uniquement le triangle unitaire dans une projection stéréographique et un cône

$\theta_{hkl}$  interceptant au maximum les frontières (2 interceptes avec chacune des frontières). Les trois plans limitant le triangle unitaire sont donnés par le plan (001) pour les deux directions  $[100] - [110]$ , par le plan  $(1\bar{1}0)$  pour les deux directions  $[110] - [111]$  et par le plan  $(01\bar{1})$  pour les deux directions  $[100] - [111]$ .

Vu que les calculs donnent des expressions lourdes et compliquées, nous ne présenterons que les formules après calculs. On exprime  $\mathbf{r}_\cap$ , l'intersection entre le cône  $\theta_{hkl}$  et l'une des trois frontières, de la manière suivante :

$$\mathbf{r}_\cap = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \cos \beta \\ \sin \alpha \sin \beta \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

où  $\alpha$  est l'angle entre  $\mathbf{r}_\cap$  et  $[100]$  et  $\beta$  l'angle entre  $\mathbf{r}_\cap$  et le plan (001). Pour détecter une intersection, on identifie les trois angles  $\theta$  au delà desquels il existe une intersection du cône  $\theta_{hkl}$  avec le plan correspondant (voir Figure 7.1). En utilisant des relations géométriques simples et en normalisant la direction  $[hkl]$  par un vecteur unité, i.e.,  $h^2 + k^2 + l^2 = 1$ , il est assez simple de montrer que :

$$\text{Plan (001) : } \theta_1 = \arccos \sqrt{h^2 + k^2} \quad (7.3)$$

$$\text{Plan (1}\bar{1}0) : \theta_2 = \arccos \sqrt{\frac{(h+k)^2}{2} + l^2} \quad (7.4)$$

$$\text{Plan (0}\bar{1}1) : \theta_3 = \arccos \sqrt{h^2 + \frac{(k+l)^2}{2}} \quad (7.5)$$

Si  $\theta < \min(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ , il n'y a aucune intersection avec les frontières et l'intégrale définie dans l'équation 7.1 est simplement égale à  $2\pi$ . En augmentant l'angle  $\theta$ , les intersections avec les différentes frontières sont déterminées. Si elle existent, elles sont données par :

$$\begin{aligned} \text{Plan (001) : } & \beta = 0 \\ & \alpha = \arccos \left[ \frac{h \cos \theta \pm k \sqrt{h^2 + k^2 - \cos^2 \theta}}{h^2 + k^2} \right] \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Plan (1}\bar{1}0) : & \beta = \arccos \frac{1}{\tan \alpha} \\ & \alpha = \arccos \left[ \frac{(h+k) \cos \theta \pm l \sqrt{(h+k)^2 + 2(l^2 - \cos^2 \theta)}}{(h+k)^2 + 2l^2} \right] \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Plan (0}\bar{1}1) : & \beta = \frac{\pi}{4} \\ & \alpha = \arccos \left[ \frac{2h \cos \theta \pm (k+l) \sqrt{(k+l)^2 + 2(h^2 - \cos^2 \theta)}}{2h^2 + (k+l)^2} \right] \end{aligned} \quad (7.8)$$

En utilisant les équations 7.6 à 7.8 fournissant les angles  $\alpha$  et  $\beta$  des points d'intersections  $\mathbf{r}_\cap$  dans le système de référence  $\langle 100 \rangle$ , les nouvelles coordonnées sphériques peuvent être déterminées dans un système ayant pour axe  $z$  la direction  $[hkl]$ . On retrouve ainsi l'angle  $\theta$  du

cône pour un angle compris entre  $\mathbf{r}_\cap$  et l'axe  $z$ . L'angle azimutal  $\phi_\cap$  des points d'intersection peuvent donc être exprimés dans le nouveau système de repère. Ainsi la longueur totale du ou des arcs de cercle, intervenant dans l'éq. 7.1, peut être déterminée et ainsi la probabilité de distribution  $p'_{hkl}(\theta)$ . Ces distributions sont représentées dans les différents résultats expérimentaux de la section 4.4 “Texture et phénomène de compétition de croissance”, montrant les résultats statistiques de désorientations cristallographiques mesurées par EBSD.



### 7.3 Diagramme de phase tabulé

température [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$C_{\text{solidus}}$ [pct pds Zn]	$C_{\text{liquidus}}$ [pct pds Zn]
652.311	0.0210401	0.05
652	0.0218299	0.0518477
651.5	0.0231006	0.0548165
651	0.0243714	0.0577803
650.5	0.0256423	0.0607392
650	0.0269134	0.0636932
649.5	0.0281846	0.0666424
649	0.0294559	0.0695867
648.5	0.0307274	0.0725262
648	0.0319989	0.0754608
647.5	0.0332706	0.0783907
647	0.0345423	0.0813158
646.5	0.0358141	0.0842361
646	0.0370861	0.0871517
645.5	0.0383581	0.0900625
645	0.0396302	0.0929686
644.5	0.0409023	0.09587
643.787	0.0427169	0.1
643	0.0447193	0.104546
642	0.0472642	0.110307
641	0.0498093	0.116049
640	0.0523545	0.121774
639	0.0548999	0.127479
638	0.0574454	0.133167
637	0.0599909	0.138837
636	0.0625364	0.144489
635	0.0650819	0.150123
634	0.0676274	0.15574
633	0.0701727	0.161339

**TAB. 7.3:** Diagramme de phase tabulé obtenu par thermocalc, concentration du liquidus et du solidus en fonction de la température.

température [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$C_{\text{solidus}}$ [pct pds Zn]	$C_{\text{liquidus}}$ [pct pds Zn]
632	0.0727179	0.166921
631	0.0752629	0.172485
630	0.0778077	0.178032
629	0.0803523	0.183563
628	0.0828966	0.189076
627	0.0854406	0.194572
626	0.0879842	0.200052
625	0.0905274	0.205515
624	0.0930703	0.210962
623	0.0956126	0.216392
622	0.0981544	0.221805
621	0.1	0.225727
600	0.153877	0.336954
590	0.18	0.36
580	0.2	0.45
570	0.25	0.5
560	0.27	0.53
550	0.29	0.55
540	0.31	0.59
530	0.34	0.63
520	0.35	0.68
510	0.4	0.71
500	0.44	0.75
490	0.48	0.78
480	0.57	0.83
470	0.68	0.87
460	0.73	0.88
450	0.75	0.9
440	0.79	0.91
430	0.82	0.92
420	0.83	0.93
410	0.83	0.935
381	0.831	0.94

**TAB. 7.4:** Diagramme de phase tabulé obtenu par thermocalc, concentration du liquidus et du solidus en fonction de la température.

# Bibliographie

- [1] J. Herenguel. *Rev. Metall.*, 45 :139–146, 1948.
- [2] S. Henry, T. Minghetti, and M. Rappaz. *Acta Metall. Mater.*, 46 :6431–43, 1998.
- [3] A. Sémoroz, Y. Durandet, and M. Rappaz. EBSD characterisation of dendrite growth directions, texture and misorientations in hot-dipped Al-Zn-Si coatings. *Acta Mater.*, 49 :529–41, 2001.
- [4] Ch.A Gandin, M.Rappaz, D.West, and B.L Adams. Grain texture evolution during the columnar growth of dendritic alloys. *Met. Mater. Trans. A*, 25A :1543–1551, 1995.
- [5] F. Gonzales and M. Rappaz. Dendrite growth directions in Al-Zn alloys. *Met. Mater. Trans. A*, 37A :2797–2806, 2006.
- [6] International aluminium institute. [http ://www.world-aluminium.org/](http://www.world-aluminium.org/). 2006.
- [7] W.Kurz and D.J Fisher. *Fundamentals of solidification*. Trans Tech Publications, 1989.
- [8] Stephane Vernede. *A granular model of solidification as applied to hot tearing*. PhD thesis, EPFL Lausanne, 2007.
- [9] Vincent Mathier. *Two-phase modelling of hot tearing in aluminium alloys using a semi-coupled method*. PhD thesis, EPFL Lausanne, 2007.
- [10] Sylvain Henry. *Etude de la germination et de la croissance maclées dans les alliages d'aluminium*. PhD thesis, Thèse EPFL, no 1943 Dir. : Michel Rappaz, 1999.
- [11] A. Semoroz. *Experimental study and modelling of nucleation and growth during solidification of Al and Zn coatings*. PhD thesis, EPFL No 2427, 2001.
- [12] S. Henry, Ph. Jarry, P.-H Jouneau, and M. Rappaz. EBSD investigation of the texture of feathery crystals in aluminium alloys. *Met. Mater. Trans.*, 28A :207–213, 1997.
- [13] S. Henry, G. U Gruen, and M. Rappaz. Influence of convection on feathery grain formation in aluminium alloys. *Met. Mater. Trans.*, 35 :2495–2501, 2004.
- [14] A. Sémoroz, Y. Durandet, and M. Rappaz. EBSD characterization of dendrites growth directions, texture and misorientations in hot-dipped Al-Zn-Si coatings. *Acta Mater*, 49 :529–541, 2001.
- [15] A. Sémoroz, L. Strevoz, and M. Rappaz. Numerical simulation of zn coating solidification. *Met. Mater. Trans*, 33A :2685–2694, 2002.

- [16] A. Sémoroz, L. Strevoz, and M. Rappaz. Orientation domains and texture in hot dipped galvanized coatings. *Met. Mater. Trans*, 33A :2685–2694, 2002.
- [17] A. Sémoroz, S. Henry, and M. Rappaz. Application of the phase field method to the solidification of hot-dipped galvanized coatings. *Met. Mater. Trans*, 31A :487–495, 2000.
- [18] S.Liu, R.E. Napolitano, and R.Trivedi. *Acta. Mater.*, 49 :4271, 2001.
- [19] H. Löffler and R.Ramlau. *Cryst. Res. Technol.*, 26 :81, 1991.
- [20] T.B. Massalski, editor. *Binary Alloy Phase Diagram*. ASM, 1986.
- [21] J.J Hoyt, M. Asta, and A. Karma. *Phys. Rev. Lett*, 86 :5530, 2001.
- [22] J.J Hoyt, M. Asta, and A. Karma. *Mat. Sci. Eng. R*, 41 :123, 2003.
- [23] J.R Morris and R.E. Napolitano. *JOM*, 56 :40, 2004.
- [24] R.L. Davidchack and B.B. Laird. *Phys. Rev. Lett*, 65 :4751, 2000.
- [25] B.B Laird and R.L. Davidchack. *J. Phys. Chem. b*, 109 :17802, 2005.
- [26] R.E. Napolitano, S. Liu, and R. Trivedi. *Interface Sci.*, 10 :217, 2002.
- [27] R.E. Napolitano and S. Liu. *Phys. Rev. B*, 70 :214103.1, 2004.
- [28] M.E. Glicksman and N.B. Singh. *J. Cryst. Growth*, 98 :277, 1989.
- [29] M. Muschol, D.Liu, and H.Z. Cummins. *Phys. Rev. A*, 46 :1038, 1992.
- [30] W.A Miller and G.A Chadwick. The equilibrium shapes of small liquid droplets in solid-liquid phase mixtures : metallic h.c.p. and metalloid systems. *Proc. Roy. Soc. A*, 312 :257–276, 1969.
- [31] S-K. Chan, H. H. Reimer, and M. Kahlweit. On the stationary growth shapes of NH<sub>4</sub>Cl dendrites. *J. Cryst. Growth*, 32 :303, 1976.
- [32] M. Gunduz and J.D. Hunt. *Acta Materialia*, 37 :1839, 1989.
- [33] N. Eustathopoulos. *International Metals Review*, 28 :189, 1983.
- [34] A. Passerone and N.Eustathopoulos. *Acta Materialia*, 30 :1349, 1982.
- [35] W.A. Miller and G.A. Chadwick. *Proceeding of the Royal Society A*, 312 :257, 1969.
- [36] W.R. Fehlnner and S. H. Vosko. A product representation for cubic harmonics and special directions for the determination of the fermi surface and related properties. *Canadian Journal of Physics*, 54 :2159–2169, 1976.
- [37] M. Asta, J.J Hoyt, and A. Karma. *Phys. Rev. B*, 66 :100–110, 2002.
- [38] T. Haxhimali, A. Karma, F. Gonzales, and M. Rappaz. Orientation selection in dendritic evolution. *Nature Materials*, 5 :660–664, 2006.
- [39] C. Herring. *The physics of powder metallurgy*. W. E. Kingston, 1951.

- 
- [40] C. Niederberger, J. Michler, and A. Jacot. Inverse method for the determination of a mathematical expression for the anisotropy of the solid-liquid interfacial energy in Al-Zn-Si alloys. *Phys. Rev. E* 74 :021604–8, 2006.
- [41] J. Dantzig, N. Provatas, N. Goldenfeld, J.C LaCombe, M. Koss A. Lupulescu, and M. Glicksman. *Modeling Casting Welding and Advanced Solidification Processes IX*. Shaker Aachen, 2000.
- [42] J. W. Cahn and D. W. Hoffman. A vector thermodynamic for anisotropic surface-ii. curved and faceted surfaces. *Acta Metall.*, 22 :1205–1214, 1974.
- [43] D. W. Hoffman and J. W. Cahn. A vector thermodynamics for anisotropic surfaces. Fundamentals and application to plane surface junctions. *Surface science*, 31 :368–388, 1972.
- [44] R. F. Sekerka. *Cryst. Res. Technol.*, 40 :291, 2005.
- [45] G.Z. Wulff. Kristallogr. *Mineral*, 34 :449, 1901.
- [46] M. Volmer and A. Weber. *Z. Physikalische Chemie*, 119 :227, 1926.
- [47] J.D Hunt. *Mater. Sci. Eng*, 65 :75, 1984.
- [48] J.D Hunt. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Mater. Sci. Eng*, 65 :75–83, 1984.
- [49] J.S Langer and H. Müller-Krumbhaar. Stability effects in dendritic crystal growth. *J. Crystal Growth*, 42 :11, 1977.
- [50] J. S. Langer, R. F. Sekerka, and T. Fujioka. Evidence for a universal law of dendritic growth rates. *Journal of Crystal Growth*, 44 :414–418, 1978.
- [51] J. S. Langer. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Rev. Mod. Phys*, 52 :1–28, 1980.
- [52] J. W. Rutter and B. Chalmers. *Canadian Journal of Physics*, 31 :15, 1953.
- [53] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. Chalmers. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Met.*, 1 :428–437, 1953.
- [54] G. P. Ivantsov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 58 :567–569, 1947.
- [55] R. Trivedi. Growth of dendritic needles from a supercooled melt. *Acta Metallurgica*, 18 :287–296, 1970.
- [56] M.E. Glicksman, R. J Schaefer, and J. D. Ayers. Dendritic growth - a test of theory. *Metallurgical Transactions A*, 7A :1747–59, 1976.
- [57] S. C. Huanga and M. E. Glicksman. Fundamentals of dendritic solidification. *Acta Metallurgica*, 29 :701–715, 1981.
- [58] H. Esaka and W. Kurz. Columnar dendrite growth : experiments on tip growth. *Journal of Crystal Growth*, 72 :578–84, 1985.
-

- [59] R. Trivedi and K. Somboonsuk. Constrained dendritic growth and spacing. *Materials Science and Engineering*, 65 :65–74, 1984.
- [60] J. S. Langer. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Physicochemistry Hydrogyn.*, 52 :1–28, 1980.
- [61] R. Trivedi. Theory of dendritic growth during the directional solidification of binary alloys. *Journal of Crystal Growth*, 49 :219–232, 1980.
- [62] W. Kurz and D. J. Fisher. Dendrite growth at the limit of stability tip radius and spacing. *Acta Metallurgica*, 29 :11–20, 1981.
- [63] J. Lipton and M. E. Glicksman. Dendritic growth into undercooled alloy metals. *Materials Science and Engineering*, 65 :57–63, 1984.
- [64] A. Karma and J. S. Langer. Impurity effects in dendritic solidification. *Phys. Rev. A*, 30 :3147–55, 1984.
- [65] W. Kurz, B. Giovanola, and R. Trivedi. Theory of microstructural development during rapid solidification. *Acta Metallurgica*, 34 :823–830, 1986.
- [66] W. W. Mullins and R. F. Sekerka. The stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *J. Appl. Phys.*, 35 :444–449, 1964.
- [67] W. W. Mullins and R. F. Sekerka. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *J. Appl. Phys.*, 35 :323–337, 1963.
- [68] R. Trivedi and W. Kurz. Dendritic growth. *Int. Mat. Rev*, 39 :49–74, 1994.
- [69] J.S Langer. Direction in condensed matter. *World Scientific*, 164, 1986.
- [70] H. Levine D.A Kessler, J. Koplik. Pattern selection in fingered growth phenomena. *Adv. Phys.*, 37 :255–339, 1988.
- [71] R. Kobayashi. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica*, 63 D :410–424, 1993.
- [72] H. Müller-Krumbhaar Y. Saito, G. Goldbeck-Wood. Numerical simulation of dendritic growth. *Phys. Rev. A*, 38 :2148–2157, 1988.
- [73] S. Akamatsu, G. Faivre, and T. Ihle. Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin film directional solidification of a non-faceted cubic crystal. *Phys. Rev.*, E51 :4751–4773, 1995.
- [74] G. Faivre and S. Akamatsu. *solidification structures*, CD-Rom édité par M. Rappaz and R. Trivedi, Zermatt, 1998.
- [75] E. Ben-Jacob and P. Garik. *Nature*, 343 :523, 1990.
- [76] F. Weinberg and B. Chalmers. *Can. J. Physics*, 29 :489, 1952.
- [77] T.Z. Kattamis and M.C. Flemings. *Trans. Met. Soc.*, 233 :992, 1965.
- [78] W.H. Brandt. *J. Appl. Phys.*, 16 :139, 1945.

- 
- [79] C.Zener. *Trans. Met. Soc. AIME*, 167 :550, 1946.
- [80] R. Langeborn M. Hillert. *J. Mater. Sci.*, 6 :208–212, 1971.
- [81] K.A.Jackson and J.D.Hunt. *Aime. Trans.Metall. Soc.*, 236 :1129, 1966.
- [82] M. Rappaz. Solidification. *collection of transparencies*, Master Courses, 2005.
- [83] K. Somboonsuk. *Microstructural characteristics during the controlled solidification of binary system*. PhD thesis, Iowa State University, USA, 1984.
- [84] H. Esaka. *Dendrite growth and spacing in succinonitrile-acetone alloys*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1986.
- [85] H. Esaka, W. Kurz, and R. Trivedi. *Solidification processing*. The Institute of Metals, London UK, 1988.
- [86] T. Fujioka. *Study of ice growth in slightly undercooled water*. PhD thesis, Carnegie-Mellon University, USA, 1978.
- [87] M. Rappaz and E. Blank. Simulation of oriented dendritic microstructures using the concept of dendritic lattice. *J. Cryst. Growth*, 74 :67–76, 1986.
- [88] Ch. A. Gandin, M. Eshelman, and R. Trivedi. Orientation dependence of primary dendrite spacing. *Metallurgical and Materials Transactions*, 27A :2727–2739, 1996.
- [89] L. Northcott and D.E Thomas. *J. Inst. Metals*, 65 :205, 1939.
- [90] L. Northcott. *J. Inst. Metals*, 72 :283, 1945.
- [91] B. Chalmers. Principles of solidification. *Wiley, New York*, 1964.
- [92] A. Hellawell and P.M. Herbert. *Proc. Roy. Soc.*, 269 A :560, 1962.
- [93] M. McLean. *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*. The Metals Society, 1983.
- [94] D. Walton and B. Chalmers. *TMS-AIME*, 215 :447–57, 1959.
- [95] G.J.S. Higginbotham. *Mater. Sci. Technol.*, 2 :442, 1986.
- [96] Ch. A. Gandin. *Modelisation stochastique de la solidification : formation de structures de grains dendritiques*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1994.
- [97] T.W.Clyne and W. Kurz. *Metall. Trans*, 12A :965, 1981.
- [98] S.Henry, T.Minghetti, and M.Rappaz. Dendrite growtyh morphologies in aluminium alloys. *Acta Mat*, 46 :6431, 1998.
- [99] J.-M. Drezet, M. Rappaz, G.-U. Gruün, and M. Gremaud. *Metall.Mater. Trans. A*, 31A :1627–34, 2000.
- [100] T. Campanella, C. Charbon, and M. Rappaz. Dendritic solidification of multicomponent copper-base alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 35A :3201–10, 2004.
- [101] P. Falus, M. DiMichiel, O. Ludwig, L. Salvo, and M. Suéry. 8th international conference on semi solid processing of alloys and composites. In *Limassol*, 2005.
-

- [102] Guillaume Reinhart. *Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie X synchrotron*. PhD thesis, Université Paul Cezanne, 2006.
- [103] J.Alkemper and P. W. Voorhees. Quantitative serial sectioning analysis. *Journal of Microscopy*, 201 :388–394, 2001.
- [104] R. B. Heinmann. *Key Eng. Mater.*, 12 :122–124, 1996.
- [105] J. Alkemper, R. Mendoza, and P.W. Woorhees. Morphological evolution of dendritic microstructures. *Advanced engineering materials*, 9 :694–697, 2002.
- [106] D.J Dingley and V.Randle. *J. Mater. Science*, 27 :4545, 1992.
- [107] V.Randle and O.Engler. *Introduction to texture analysis-Macrotexture, microtexture and orientation mapping*. Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [108] H.J.Bunge. *Texture analysis in Materials Science*. Butterworth & co Publisher, 1982.
- [109]
- [110] M. Rhême, F. Gonzales, and M. Rappaz. Growth directions in directionally solidified al-zn and zn-al alloys near eutectic composition. *Scripta Materialia*, 59 :440–443, 2008.
- [111] Frederic Gonzales and Michel Rappaz. Grain selection and texture evolution in directionally solidified Al-Zn alloys. *Met Trans A*, 2008.
- [112] M. Rappaz, C. Charbon, and R. Sasikumar. *Acta Metall. Mater.*, 42 :2365–2374, 1994.
- [113] A. de Bussac and C.-A Gandin. *Mater. Sci. Eng.*, 237 A :35–42, 1997.
- [114] B. Singh, I.O Smith, and G.A Chadwick. Morphology and crystallography of unidirectionally solidified Zn-Al eutectic. *J. Cryst. Growth*, 37 :301–308, 1977.
- [115] D.D Double, P. Truelove, and A. Hellawell. *J. Cryst. Growth*, 2 :191–198, 1968.
- [116] K. Ito and K. Fujimoto. Crystallography of the fcc phase in uni-directionnally solidified zn-al eutectic. *J. Cryst. Growth*, 48 :141–148, 1980.
- [117] A. Quiroga, S. Claessens, B. Gay, and M. Rappaz. A novel experiment for the study of substrate-induced nucleation in metallic alloys : Application to Zn-Al. *Met. Mater. Trans.*, 35A :3543, 2004.
- [118] T.B Massalski. *Binary Alloy Phase Diagram*. ASM, 1986.
- [119] S. T. Bluni, M. R. Notis, and A. R. Marder. Nucleation characteristics and microstructure in off-eutecic al-zn alloys. *Acta metall. mater.*, 1995 :1775, 1995.
- [120] A. K. Roy and R. P. Chhabra. Prediction of solute diffusion coefficients in liquid metals. *Met. Trans.*, 19A :273–279, 1988.
- [121] H.Y. Liu and H. Jones. Solidification microstructure selection and characteristics in the zn-based zn-al system. *Acta metall. mater.*, 40 :2003–2009, 1992.



- [122] N. Siderey, M. Boufoussi, S. Denis, and J. Lacaze. *J. Cryst. Growth*, 130 :132, 1993.
- [123] J. Alkemper and PW. Voorhees. *Acta Mater*, 49 :897–902, 2001.
- [124] DA Drew. *J. Appl Math*, 50 :649–666, 1990.
- [125] EM Stokely and SY Wu. *IEEE Trans Pattern Anal Mach Intell*, 14 :833–40, 1992.
- [126] H. Jinnai, T. Koga, Y. Nishikawa, and S. Hyde. *Phys Rev Lett*, 12 :245–52, 1997.
- [127] D. Kammer and PW. Voorhees. The morphological evolution of dendritic microstructure during coarsening. *Acta materialia*, 54 :1549–1558, 2006.
- [128] Yongwoo Kwon, Katsuyo Thornton, and Peter W. Voorhees. Coarsening of bicontinuous structures via nonconserved and conserved dynamics. *Phys. Rev.*, 75 :021120–5, 2007.
- [129] W.J. . Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, and A. Karma. Phase-field simulation of solidification. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32 :163–169, 2002.
- [130] J. Tiaden, B. Nestler, H. J. Diapers, and I. Steinbach. The multiphase-field model with an integrated concept for modelling solute diffusion. *Physica D*, 115 :73–86, 1998.
- [131] J. A. Warren and W. J. Boettinger. A phase-field model of dendritic growth in a binary alloy. *Acta Mater*, 43 :689–703, 1995.
- [132] A. Karma and W. J. Rappel. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Phys. Rev. E*, 57 :4323–4349, 1998.
- [133] N. Provatas, N. Goldenfeld, and J. Dantzig. Efficient computation of dendritic microstructures using adaptive mesh refinement. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :3308 – 3311, 1998.
- [134] M. Plapp and A. Karma. Eutectic colony formation : A phase-field study. *Phys. Rev. E*, 66 :061608–1 061608–17, 2002.
- [135] B. Nestler and A.A. Wheeler. *Physica D*, 138 :114, 2000.
- [136] A. Karma and W. J. Rappel. Phase-field simulation of three-dimensional dendrites : is microscopic solvability theory correct ? *J. Cryst. Growth*, 174 :54–64, 1997.
- [137] A. Karma. Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :115701, 2001.
- [138] B. Echebarria, R. Folch, A. Karma, and M. Plapp. Quantitative phase field model of alloy solidification. *Phys. Rev. E*, 70 :061604–1 061604– 17, 2004.
- [139] J. Friedli. Representation of equilibrium shapes, gamma plots and stiffness. *Wolfram Library Archive*, 2007.
- [140] J. J. Hoyt, Mark Asta, and Alain Karma. Method for computing the anisotropy of the solid-liquid interfacial free energy. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :5530 – 5533, 2001.



# Chapitre 8

## LISTE DE SYMBOLES

Symbole	Description	Unités
<b>lettres Grecques</b>		
$\alpha$	entropie de fusion adimensionnelle	—
$\delta$	distance critique de la compétition de croissance	m
$\delta$	épaisseur de l'interface diffus solide-liquide	m
$\Delta g$	énergie libre de Gibbs entre les phases liquide et solide par unité de volume	Jm <sup>-3</sup>
$\Delta G$	variation d'énergie libre de Gibbs	J
$\Delta G^*$	variation totale d'énergie libre de Gibbs lors de la formation d'un germe solide de taille critique	J
$\Delta G_{ht}$	énergie d'activation pour une germination hétérogène	J
$\Delta G_n$	énergie de transfert d'atomes du liquide aux germes	J
$\Delta S_f$	entropie de fusion volumique	JK <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup>
$\Delta S_f^m$	entropie de fusion molaire	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\Delta T_{ht}$	surfusion cinétique	K
$\Delta T_k$	surfusion de solidification pour une nucléation hétérogène	K
$\Delta T_n$	surfusion de germination	K
$\Delta T_r$	surfusion de la courbure	K

Symbole	Description	Unités
$\Delta T_0$	intervalle de solidification	K
$\Delta T_t$	surfusion thermique	K
$\epsilon$	amplitude de la longueur d'onde de petites perturbations (Mullins et Sekerka)	m
$\epsilon_i$	coefficient d'anisotropie d'ordre i	—
$\gamma_{sl}$	énergie interfaciale solide-liquide	Jm <sup>-2</sup>
$\Gamma$	coefficient de Gibbs-Thomson	Km
$\Gamma^0$	coefficient de Gibbs-Thomson moyen	Km
$\kappa_{1,2}$	courbures principales de l'interface	m <sup>-1</sup>
$\kappa$	courbure moyenne de l'interface	m <sup>-1</sup>
$\lambda$	longueur associée aux électrons	m
$\lambda_1, \lambda_2$	espacements troncs primaires et des bras secondaires, respectivement	m
$\lambda_s$	longueur d'onde minimal au delà de laquelle la perturbation se développe	m
$\rho$	densité	kgm <sup>-3</sup>
$\rho_s$	densité dans la phase solide	kgm <sup>-3</sup>
$\rho_\ell$	densité dans la phase liquide	kgm <sup>-3</sup>
$\sigma^*$	constante de stabilité du front de solidification	°
$\theta_B$	angle de Bragg	°
$\mu$	coefficient d'absorption du matériau (Rx)	m <sup>-1</sup>
$\nu_0$	fréquence liée à l'absorption des atomes sur le germe	s <sup>-1</sup>
<b>Lettres Romaines</b>		
$C$	concentration	%pds
$C_{eut}$	concentration de l'eutectique	%pds
$C_0$	composition initiale de l'alliage	%pds
$C_\ell$	concentration dans la phase liquide	%pds
$C_s$	concentration dans la phase solide	%pds
$C_\ell^*$	concentration de soluté dans la phase liquide à l'interface	%pds
$C_s^*$	concentration de soluté dans la phase solide à l'interface	%pds
$C_p$	chaleur spécifique du matériau (liquide, solide...)	J(Kg°C) <sup>-1</sup>
$D_\ell$	coefficient de diffusion dans le liquide	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

Symbole	Description	Unités
$D_s$	coefficient de diffusion dans le solide	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$d$	distance inter-réticulaire	m
$\overline{E}$	aspect de forme moyen des grains	—
$f_i$	fraction volumique	—
$F$	fonction d'énergie libre	J
$F_{os}$	nombre de Fourier	—
$G$	gradient thermique	$\text{Km}^{-1}$
$G_c$	gradient thermique critique, limite de stabilité	$\text{Km}^{-1}$
$G_\ell$	gradient thermique dans le liquide	$\text{Km}^{-1}$
$G_s$	gradient thermique dans le solide	$\text{Km}^{-1}$
$G_\ell^m$	énergie libre molaire du liquide	$\text{Jmol}^{-1}$
$G_s^m$	énergie libre molaire du solide	$\text{Jmol}^{-1}$
$h$	indice cristallographique	—
$H$	courbure de Gauss	$\text{m}^{-1}$
$I$	taux de germination	$\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
$k$	coefficient de partage	—
$k$	indice cristallographique	—
$k_B$	constante de Boltzmann	—
$k_\ell$	conductivité thermique du liquide	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$k_s$	conductivité thermique du solide	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$l$	indice cristallographique	—
$m$	masse de l'échantillon	g
$m_i$	pente du liquidus	$\text{K}\% \text{pds}^{-1}$
$n$	ordre de diffraction	$\text{m}^{-3}$
$N_0$	densité de site de germination	$\text{m}^3$
$P$	nombre de Péclet	—
$r^*$	rayon critique d'un germe solide	m
$R$	constante des gaz parfait	$\text{Jmole}^{-1}\text{K}^{-1}$
$t$	temps	s
$t_0$	temps correspondant au début de solidification	s
$t_f$	temps correspondant à la fin de solidification	s
$T$	température du système	K
$T^*$	température à l'interface	K
$T_{liq}$	température du liquidus	K
$T_m$	température de fusion du métal pur	K

Symbole	Description	Unités
$T_{sol}$	température du solidus	K
$T$	température du système	K
$\dot{T}$	taux de refroidissement	Ks <sup>-1</sup>
$v$	vitesse de solidification	ms <sup>-1</sup>
$V_{\alpha}$	vitesse absolue de déstabilisation du front de solidification	ms <sup>-1</sup>
$V_c$	vitesse critique pour obtenir un front plan	ms <sup>-1</sup>

---

# Chapitre 9

CV

---

**Frédéric GONZALES**

Avenue des Acacias 16

1007 LAUSANNE SUISSE

Cell phone: +41 78 835 71 77

E-mail: [frederic.gonzales@epfl.ch](mailto:frederic.gonzales@epfl.ch)

DOB: 18/12/1980

Website: <http://people.epfl.ch/167934>

## EDUCATION

- ❖ 2004/2008      **EPFL Computational Materials Laboratory (LSMX)**  
Research Assistant  
Study and modelling of various dendrite morphologies in aluminium alloys  
Growth directions in Al-Zn alloys.  
Financial support : SNF n° 200021-105144  
Follow-up of 3<sup>rd</sup> year semester and diploma project, assisting of 2<sup>nd</sup> year "Continuum Mechanics", "phase transformation" and teaching 1<sup>st</sup> year practical works.
  
- ❖ 2001/2004 :      **Post-graduate qualification which is a prerequisite for PhD candidates (DEA): materials engineering:** microstructure, mechanical behaviour, durability triple seal Ecole Centrale de Lyon (ECL), instituts Nationaux des Sciences Appliquées (INSA) and Université Claude Bernard Lyon1 (69).  
**Engineering diploma** channel **Multi Matériaux et Interfaces.**  
Institut des Sciences et Techniques de l'Ingénieur de Lyon **ISTIL** (69).
  
- ❖ 1999/2001 :      **Technical university Diploma Physical Measurement** option Materials and Physico-chemical control  
IUT d'Annecy-le-Vieux (74)
  
- ❖ 1998/1999 :      First-year math class for candidates for the Grandes Ecoles high school La Martinière Monplaisir Lyon 69
  
- ❖ 1998 :              obtaining of the secondary school examination qualifying for entry to university (Scientific Baccalauréat option mathematics / mention AB)  
high school St MICHEL in Annecy (74)

## PROFESSIONAL EXPERIENCE

- ❖ 02SEPT/ 29SEPT 2006 :      Training course at Voorhees Lab, Mc Cormick School of Engineering and Applied Science **Northwestern University(Chicago IL USA)**: Three Dimensional analysis of specific Dendrite growth directions.
  
- ❖ 15 MARS/ 15 SEPT. 2004 :      **Training course at ROLEX SA** engineering level bracelet's R&D district: mechanical and metallographic characterization of clasp's watches precious material, study of fatigue of tinning material.
  
- ❖ JUILLET/SEPT. 2003 :      **Training course ROLEX SA** engineering level bracelet's R&D district experience plan with 9 parameters.
  
- ❖ MAI/JUIN 2003 :      **Training course** engineering level at **CNRS de Lyons at the laboratory of polymer and biomaterial.**
  
- ❖ JANVIER 2002 :      **Training course** laboratory technician level at **THERMOCOMPACT SA**: improvement of manufacturing process of electro erosion wire.
  
- ❖ AVRIL/SEPT. 2001 :      **Training course** laboratory technician level at **BAIKOWSKI CHIMIE SA**, improvement and development of control process instrument concerning the manufacturing ultra-pure alumina powder, study of sintering phenomena.
  
- ❖ JUILLET 99/2000 :      Private lessons in physical sciences, maths and foreign language (English Spanish) to student at high school level.



## PUBLICATIONS

- **Orientation selection in dendritic evolution**, TOMORR HAXHIMALI, ALAIN KARMA, FRÉDÉRIC GONZALES and MICHEL RAPPAZ, *Nature Materials*, Vol. 5, August 2006.
- **Dendrite Growth Directions In Aluminum-Zinc Alloys**, FRÉDÉRIC GONZALES and MICHEL RAPPAZ, *Metallurgy and Transaction A*, volume 37A, September 2006.
- **EBSD : A powerful Microstructure Analysis Technique in the Field of Solidification**, E. Boehm, F. Gonzales, A. Jacot, F. Kohler, A. Mariaux, C. Niederberger, M. Salgado, and M. Rappaz, *Journal of microscopy*, to be published.
- **Grain Selection and Texture Evolution in Directionally Solidified Al-Zn Alloys** FRÉDÉRIC GONZALES and MICHEL RAPPAZ, *Metallurgy and Transaction A*, Volume 39, Issue 9, pp. 2149-2160, September 2008.
- **Growth directions in directionally Solidified Al-Zn and Zn-Al alloys near eutectic composition**, MARTIN RHEME, FRÉDÉRIC GONZALES and MICHEL RAPPAZ, *Scripta Materialia*, Scripta Materialia 59 (4), pp. 440-443, 2008.
- **3D reconstruction of conventional and seaweed dendrites by serial sectioning**, FRÉDÉRIC GONZALES, JULIE FIFE, PETER VOORHEES and MICHEL RAPPAZ, *Scripta Materialia*, to be published.

## ORAL PRESENTATION

- M. Rappaz and F. Gonzales, **Dendrite Growth directions in Al-Zn alloys**, Symposium on solidification Modeling and Microstructure Formation, A symposium In Honor of Professor John Hunt, TMS annual conf. 2006, San Antonio, USA (2006).
- F. Gonzales, **Dendrite Growth directions in Al-Zn alloys**, 2<sup>nd</sup> doctoral day EPFL, Lausanne, Switzerland (2006).
- F. Gonzales, E. Boehm, A. Jacot, F. Kohler, A. Mariaux, C. Niederberger, M. Salgado, and M. Rappaz, **EBSD : A powerful Microstructure Analysis Technique in the Field of Solidification**, Electron Backscatter Diffraction Meeting, a meeting in Honor of Professor David Dingley, Glasgow, UK (2007).
- F. Gonzales and M. Rappaz, **Study and modelling of Solidification Morphologies in Aluminium-Zinc Alloys**, SF2M Paris, France.

## POSTER SESSION

- F. Gonzales and M. Rappaz, **Dendrite Growth directions in Al-Zn alloys**, Euromat 2007, Nuremberg.

## COMPLEMENTARY INFORMATIONS

- **English** : level scored at TOEIC (2001) written examination : 335 / oral examination : 395 points ; TOEFL (2003) 573 points
- **Spanish**: good level read/spoken/written.
- **German** :basic level
- WORD, EXCEL, POWER POINT and CES Cambridge Engineering Selector.
- programming languages : C++, Labview, Matlab et Femlab.
- Piano experience for 13 years.
- Sports: roller, trekking, ski, swimming, Lausanne university rowing club.